Zur Kenntnis

der

organischen Arsenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt

von

Paul Fromm

aus

Rostock.

Rostock.

Dissertations-Druckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Seinem verehrten

Herrn Sanitätsrat Dr. Ludwig Scheel

als Zeichen steter Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Das natürliche System der Elemente, welches im Jahre 1869 durch Mendelejeff und Lothar Meyer zur Geltung gebracht wurde, führt in seiner fünften Reihe in der Hauptgruppe die Elemente N, P, As, Sb, Bi auf, denen dieser Einreihung entsprechend in ihren Verbindungen die Maxivalenz „fünf“ zukommt.

Die Berechtigung dieses Wertes, welcher nicht mit Sicherheit aus den anorganischen Verbindungen erschlossen werden konnte, da hier vielfach das Sättigungsvermögen mit der Aufnahme dreier Atome einwertiger Elemente erschöpft ist, hat sich zur Evidenz aus den zahlreichen Untersuchungen über die Verbindungen dieser Elemente mit organischen Radikalen ergeben, so dass sowohl die Stellung dieser ganzen Gruppe im System, als auch die Aufeinanderfolge der einzelnen Elemente nach ihrem Atomgewicht auch gemäss ihrer gesamten Reaktionsfähigkeit der organischen Verbindungen gerechtfertigt erscheint.

Wohl in ausgiebigster Weise sind zur Bestimmung des Valenzbegriffes und zur Definition des Radikals die Verbindungen des Arsens mit organischen Resten verwandt; zumal da es schon Cadet[1] im Jahre 1760 glückte, die erste derartige Verbindung, das Kakodyl, darzustellen.

[1]) Mem. de Mathem. et de Physik des savants étrangers 3, 633.

Die Zahl der sich an diese anschliessenden Verbindungen des Arsens mit aliphatischen Radikalen, welche in der Mitte dieses Jahrhunderts von Bunsen, A. W. von Hofmann, Landolt, Cahours, v. Baeyer und Wöhler dargestellt und untersucht wurden, lässt sich am besten klassifizieren, wenn man von der Verbindung AsH_3, dem Arsenwasserstoff, ausgeht. Durch successive Substitution von Wasserstoff durch ein organisches Radikal gelangt man zu drei Reihen von Verbindungen, die durch die allgemeinen Formeln:

$$AsH_2R \qquad AsHR_2 \qquad AsR_3$$

skizziert sind.

Der ersten Formel entsprechende Verbindungen sind bislang nicht dargestellt worden, dagegen ist es neuerdings Palner[1] geglückt, das Dimethylarsin, $(CH_3)_2AsH$ eine bei 36—37°C. siedende Flüssigkeit, zu erhalten.

Tertiäre Arsine sind schon seit langer Zeit bekannt. Sie entstehen durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Arsentrichlorid.

Bekannt sind das:

Trimethylarsin $As(CH_3)_3$ in der Kälte erstarrende, unter 100° C. siedende Flüssigkeit von Hofmann[2] und und Cahours[3] erhalten;

Triäthylarsin $As(C_2H_5)_3$ Sdp. ca. 140° C., von Hofmann[4] und Landolt[5] untersucht;

---

[1]) Berichte 28, 1378.
[2]) J. 1855, 538.
[3]) Annal. 92. 361; 112, 228.
[4]) Annal. 103, 357.
[5]) Annal. 89, 321.

Tripropylarsin $As(C_3H_7)_3$ von Cahours[1] dargestellt.

Mit gemischten Radikalen von demselben Autor erhalten:

Methyldiäthylarsin $AsCH_3(C_2H_5)_2$,[2]

Äthyldimethylarsin $AsC_2H_5(CH_3)_2$.[3]

Alle diese Körper zeigen das Bestreben, sich mit zwei Atomen ClBrJ mit O oder S zu vereinigen. Ebenso werden leicht Alkylchloride, -bromide, -jodide addiert, wodurch man zu wohl charakterisierten Arsoniumverbindungen gelangt. Ferner werden Metallhalogenide sowie Halogenverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe addiert.

So giebt das Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$ mit $(C_2H_5)_3As$ nach Hofmann[4] das Bromäthyltriäthylarsin $C_2H_4BrAs(C_2H_5)_3Br$. Die Arsoniumverbindungen von der allgemeinen Formel $R_4AsHal.$ sind weiter im stande, noch Metallchloride zu addieren, so dass man zu Verbindungen $As(CH_3)_4JHgCl_2$, $As(CH_3)_4JCdJ_2$, $[As(CH_3)_2(C_2H_5)_2]_2PtCl_6$, $As(CH_3)_4JZnJ_2$, $As(CH_3)_4J_3$ u. d. m. gelangt.

Mit feuchtem Silberoxyd behandelt, liefern die Arsoniumverbindungen unter Austausch von Halogen gegen Hydroxyl die Arsoniumhydroxyde, stark basische, leicht krystallisierende Substanzen, die mit Säuren wohl charakterisierte Salze liefern. Von Cahours[5] wurden erhalten:

$As(CH_3)_4OH$, $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2OH$, $As(C_2H_5)_4OH$, $As(C_2H_5)_3C_2H_3OH$.

---

[1]) J. 1873, 519.

[2]) [3]) Annal. 122, 220.

[4]) A. Spl. 1, 311.

[5]) Annal. 112, 210—11.

Diese Verbindungen lassen schon die Pentavalenz des Arsen unzweifelhaft erscheinen, würden aber an Beweiskraft noch übertroffen werden durch das Pentamethylarsin, welches Cahours[1] durch Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ auf $As(CH_3)_3J_2$ als eine oberhalb 70° C. siedende Flüssigkeit erhalten haben will, wenn man seine Ausführungen, die noch einer Nachprüfung bedürfen, als sicher ansehen darf.

Von den Trialkylarsinen gelangt man durch allmähligen Abbau mit Hülfe von Chlor zu Verbindungen, denen die allgemeine Formel

$$AsR_2Cl \qquad AsRCl_2$$

zukommt. Weitere Einwirkung von Chlor eliminiert unter Bildung von Alkylchlorid auch das letzte Radikal und giebt Arsentrichlorid.

Betrachtet man die Gruppe von Verbindungen der Formel

$$AsR_2Cl,$$

so hat man zunächst des Dimethylarsenchlorür[2] Sdp. 100° C. Erwähnung zu thun, welches bei der Destillation von $[(CH_3)_2As]_2HgCl_2$ mit HCl entsteht.

Diese Verbindung addiert Cl_2 und giebt $(CH_3)_2AsCl_3$ Säulen von Schmp. 50° C. Mit $PtCl_4$ entsteht $[(CH_3)_2AsCl]_2PtCl_4$. Bekannt sind von Dimethylarsenhalogeniden weiter:

Dimethylarsenbromür[3] $(CH_3)_2AsBr$ Sdp. ?

Dimethylarsenjodür[4] $(CH_3)_2AsJ$ Sdp. 160° C.

---

[1]) Annal. 122, 338.
[2]) Bunsen Annal. 42, 22.
[3]) Bunsen Annal. 42, 22.
[4]) Cahours und Riehe Annal. 92, 364.

Dimethylarsencyanür[1] $(CH_3)_2AsCN$ Schmp. 33° C. Sdp. 140° C.

Die entsprechenden Äthylverbindungen sind wenig untersucht. Genauer charakterisiert ist das

Diäthylarsenjodür[2] $(C_2H_5)_2AsJ$ Sdp. 228–32° C.

Durch Einwirkung von Zink geben diese Halogenide Körper, in denen zwei Arsenatome durch einfache Bindung mit einander verknüpft sind und die der Formel $R_2As - AsR_2$ entsprechen. Dieselben verbinden sich leicht mit Cl Br J O und S, indem sich Substanzen gemäss der Formel $\overset{\text{I.}}{R_2AsE}$, $\overset{\text{II.}}{(R_2As)_2E}$ bilden.

Bekannt sind von den Vertretern dieser Gruppe das Dimethylarsin[3] $(CH_3)_2As—As(CH_3)_2$ Tafeln Sdp. 170° C., Schmp. 6° C., bildet sich auch in geringer Menge bei der Destillation von $CH_3COORa + As_2O_3$; CH_3J wandelt es in $(CH_3)_4AsJ$ und $(CH_3)_2AsJ$ um.

Diäthylarsin[4] $(C_2H_5)_2As–As(C_2H_5)_2$ Sdp. 185–90° C. auch aus Arsennatrium und Jodäthyl erhältlich.

Oxydation dieser Arsine führt einesteils zu Oxyden $R_2As — O — AsR_2$, die auch bei der Einwirkung von KOH auf R_2AsCl entstehen.

$$R_2As—O—AsR_2$$

Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd)[5] $(CH_3)_2AsOAs(CH_3)_2$ Krystallschuppen Schmp. 25° C., Sdp. 120° C.

---

[1]) Bunsen Annal. 37, 23.
[2]) Landolt Annal. 89, 319.
[3]) Bunsen Annal. 37, 1, 42, 1, 46, 1.
[4]) Landolt Annal. 89, 319.
[5]) Bunsen Annal 31, 175, 37,6. v. Baeyer Annal. 107, 282.

Diäthylarsenoxyd[1] $(C_2H_5)_2AsOAs(C_2H_5)_2$.

Weitergehende Oxydation mittelst HgO liefert Säuren, die gegen oxydierende Agentien sehr beständig sind, von der Formel

$$R_2AsOOH.$$

Dimethylarsensäure[2] $(CH_3)_2AsOOH$ Schmp 200° C.

Diäthylarsensäure[3] $(C_2H_5)_2AsOOH$ Schmp. 190° C.

Durch Addition von Schwefel zu den Dialkylarsinen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung der Säuren gelangt man unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser zu Verbindungen $R_2As-S-AsR_2$, die durch Anlagerung von Schwefel in Disulfide $R_2As-S-S-AsR_2$ übergehen.

Dimethylarsensulfid[4] $(CH_3)_2As-S-As(CH_3)_2$ an der Luft rauchendes Öl aus $Ba(HS)_2$ und $(CH_3)_2AsCl$ erhältlich.

Diäthylarsensulfid[5] $(C_2H_5)_2AsSAs(C_2H_5)_2$.

Dimethylarsendisulfid[6] $(CH_3)_2AsS-SAs(CH_3)_2$ rhomb. Tafeln, Schmp. 50° C.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der kakodylsauren Salze erhält man thiokakodylsaure Salze R_2AsSSM. Doch ist die reine Säure nicht darstellbar.[7]

Die Gruppe der Monoalkylarsine geht von den entsprechenden Haloiden $RAsCl_2$ aus.

---

[1]) Landolt Annal. 89, 319.
[2]) Bunsen Annal. 46, 2.
[3]) Landolt Annal. 92, 365.
[4]) Bunsen Annal. 37, 16.
[5]) Landolt Annal. 89, 319
[6]) Bunsen Annal. 46, 16.
[7]) Bunsen Annal. 46, 23.

Dieselben entstehen nach zwei Methoden durch Erhitzen der Dialkyltrihaloide R_2AsCl_3, die hierbei in RCl und $RAsCl_2$ zerfallen oder durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberalkyle, woraus die entsprechenden Monoalkylchloride und Quecksilberalkylchlorid hervorgehen.

Bekannt sind von Verbindungen der Formel

$RAsCl_2$

Methylarsenchlorür[1] CH_3AsCl_2 Sdp. 133° C., dasselbe absorbiert bei — 10° C. Cl und giebt CH_3AsCl_4, welches schon bei 0° C. in $AsCl_3$ und CH_3Cl zerfällt.

Äthylarsenchlorür[2] $C_2H_5AsCl_2$ Sdp. 156° C.

$RAsJ_2$

Methylarsenjodür[3] CH_3AsJ_2 Nadeln Schmp. 25° C., Sdp. 200° C.

Äthylarsenjodür[4] $C_2H_5AsJ_2$.

Durch Reduktion dieser Halogenide dürfte man voraussichtlich zu den der Formel RAs=AsR entsprechenden den Azoverbindungen gleichenden Arsenokörpern gelangen, doch sind Vertreter dieser Reihe bis dahin nicht dargestellt werden.

Einwirkung von Kalilauge auf die Chloride führt zu Oxyden

RAsO

Methylarsenoxyd[5] CH_3AsO Schmp. 95° C., Würfel.

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die

---

[1]) v. Baeyer Annal. 107, 257, 263.
[2]) La Coste Annal. 208, 33.
[3]) v. Baeyer Annal. 107, 257—263.
[4]) Cahours Annal. 116, 367.
[5]) v. Baeyer Annal. 107, 257.

Oxyde (HgO) oder Chloride (NHO_3) gelangt man zu entsprechenden Säuren

$$RAsO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Methylarsinsäure[1] $CH_3AsO(OH)_2$ Blätter oder Säulen Schmp. ?

Äthylarsinsäure[2] $C_2H_5AsO(OH)_2$ Schmp. ?

Schwefelwasserstoff wirkt auf die Chloride unter Bildung des betreffenden Sulfides

$$RAsS.$$

Methylarsensulfid[3] CH_3AsS Säulen Schmp. 110° C.

Schwefelwasserstoff wirkt auf die Säure unter Bildung des Disulfides

$$RAsS_2.$$

Methylarsendisulfid[4] CH_3AsS_2.

Hiermit ist die Zahl derjenigen Verbindungen, welche das Alkyl direkt an Arsen gebunden haben, in der aliphatischen Reihe erschöpft.

Es sind dann später von Krafft[5] eine Reihe aliphatischer Arsenverbindungen untersucht, die das Alkyl mit Hülfe von Sauerstoff an das Arsen gekettet enthalten, die Ester der arsenigen Säure und Arsensäure.

$$(RO)_3As$$

Methylarsenigsäureester $(CH_3O)_3As$ Sdp. 128—29° C.

Äthylarsenigsäureester $(C_2H_5O)_3As$ Sdp. 165 – 66° C.

---

[1]) v. Baeyer Annal. 107, 257. Meyer Berichte 16, 1440. Klinger und Krenz Annal. 249, 147.

[2]) La Coste Annal. 208, 34.

[3]) v. Baeyer Annal. 107, 257.

[4]) Meyer Berichte 16, 1440.

[5]) Bulletin de la société chimique 14, 99.

Isoamylarsenigsäureester $(C_5H_{11}O)_3As$

Sdp. 288° C., bei 60 mm 193° C.

Diese Körper wurden durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf die entsprechenden Natriumalkoholate erhalten. Auf die Alkohole selbst wirkt Arsentrichlorid unter keinen Bedingungen ein. Ebenso liefert die Einwirkung von Jodalkylen auf arsenigsaures Silber schlechte Resultate. Brom wirkt auf die Ester unter Bildung von Zersetzungsprodukten ein. Saure Ester sind nicht erhältlich.

Von Jackson wurde durch Erhitzen von Arsentrioxyd und Glycerin in Druckröhren auf 250° C. der

Glycerinarsenigsäureester[1] $C_3H_5O_3As$

als ölige durch Wasser in Arsentrioxyd und Glycerin zerfallende bei 290° C. sich zersetzende Flüssigkeit erhalten.

Die Arsensäureester wurden durch Erhitzen von arsensaurem Silber mit der genau berechneten Menge Jodalkyl bei 100° C. gewonnen.

$As = O(OR)_3$.

Methylarsensäureester $(CH_3O)_3AsO$

bei 60 mm Sdp. 128—130° C.

Äthylarsensäureester $(C_2H_5O)_3AsO$

bei 60 mm Sdp. 148—150° C.

Isoamylarsensäureester $(C_5H_{11}O)_3AsO$.

Im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig. Diese Ester werden durch Wasser in Alkohol und Arsensäure gespalten.

Weitere Verbindungen, in denen Arsen verkettet mit Körpern der aliphatischen Reihe vorkommt, sind die

---

[1]) J. 1884, 931.

von Landau[1] untersuchten Einwirkungsprodukte von $AsBr_3$ auf primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische Arsine, deren Vorläufer das von Liebig und Wöhler[2], Rose[3], Besson[4], Persoz[5] und Pasteur[6] untersuchte Reaktionsprodukt aus $AsCl_3$ und NH_3 ist. Für letzteres wurde von Liebig und Wöhler keine Formel aufgestellt; Rose giebt ihm die Zusammensetzung

$$7\ NH_3,\ 2\ AsCl_3$$

Persoz nimmt $3\ NH_3,\ AsCl_3$ an,

Besson „ $4\ NH_3,\ AsCl_3$ „

Pasteur glaubt ein Gemisch von

$As\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown\ Cl,\end{matrix}$ $4\ NH_3HCl,\ NH_3$ vor sich zu haben.

Landau giebt den von ihm untersuchten Produkten die Formeln:

$4\ NH_2C_2H_5,\ AsBr_3,\ H_2O$, Schmp. 152° C.

$4\ NH(C_3H_7)_2,\ AsBr_3,\ H_2O$, Schmp. 258° C.

$3\ N(CH_3)_3,\ AsBr_3$, Schmp. 235° C.

$3\ N(C_2H_5)_3,\ AsBr_3$, Schmp. 242° C.

Doch sind die von ihm gemachten Angaben mit grosser Vorsicht aufzunehmen, wie denn Anschütz[7] das Unzulängliche dieser Untersuchungen für die von Landau ebenfalls untersuchten Produkte der Einwirkung von $AsCl_3$ und $AsBr_3$ auf Anilin bereits nachgewiesen hat.

---

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1888.
[2]) Annal. 11, 149.
[3]) Annal. 40, 242.
[4]) Compt. rendu 110, 1258—61.
[5]) Annal. de chimique et physik 1830.
[6]) Journ. de chimiq. et pharmac. 13, 395.
[7]) Annal. 261, 279—297.

Arsen in den Acetessigester einzuführen, ist bisher nicht gelungen.[1]

Während das Material an untersuchten organischen Arsenverbindungen in der aliphatischen Reihe ein relativ geringes ist, hat im Jahre 1880 A. Michaelis durch die Einführung des Arsens in das Benzol ein weites Gesichtsfeld auf die Herstellung aromatischer Arsine eröffnet und sind unter der Ägide des erwähnten Autor eine grosse Reihe von Untersuchungen auf diesem Gebiete unternommen worden, die in nachfolgendem als Überblick bis auf die jüngste Zeit systematisch geordnet zusammengestellt sind.

Geht man auch hier wieder vom Arsenwasserstoff aus und klassifiziert die abzuleitenden Verbindungen als $RAsH_2$, R_2AsH und R_3As, so fällt das Fehlen der beiden ersten Körperklassen, die den primären und sekundären Aminen entsprechen würden, auf. Trotz mehrfacher Untersuchungen ist es bisher nicht geglückt, dieser Substanzen habhaft zu werden. Dagegen ist eine ganze Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel R_3As erhalten worden.

R_3As.

Zu den tertiären aromatischen Arsinen mit gleichartigen Radikalen gelangt man nach drei verschiedenen Methoden:

1. mit geringer Ausbeute aus $AsCl_3$ und HgR_2 oder $RAsCl_2$ und HgR_2.

$$2\ AsCl_3 + 3\ HgR_2 = 2\ AsR_3 + 3\ HgCl_2$$

$$RAsCl_2 + HgR_2 = AsR_3 + HgCl_2.$$

[1]) Schönbrodt, Annal. 253, 204.

2. Durch Destillation von $RAsO$

$$3\ RAsO = R_3As + As_2O_3.$$

3. Mit Hülfe einer der Fittigschen ähnlichen Synthese aus $AsCl_3$, RCl und Na

$$AsCl_3 + 3\ RCl + 6\ Na = 6\ NaCl + AsR_3.$$

Tertiäre Arsine mit gemischten Radikalen werden durch Einwirkung von $RAsCl_2$ oder R_2AsCl auf Zink- oder Quecksilberalkyle erhalten

$$RAsCl_2 + ZnR_2 = ZnCl_2 + RAsR_2.$$

Bekannt sind:

Michaelis und

1. La Coste Annal. 201, 240. Reese B. 15, 2876.
1. Triphenylarsin, Blättchen $As(C_6H_5)_3$ Schmp. 58—59° C., Sdp. über 360° C.

2. Eisenlohr In.-Diss. R. 1893.
2. m-Tritolylarsin, Blättchen $As(C_6H_4CH_3)_3$ Schmp. 96° C.

3. LaCosteA.208, 26. Hosseus I.-D. R. 1892. Ziegler I.-D. R. 1895.
3. p-Tritolylarsin, Blättchen $As(C_6H_4CH_3)_3$ Schmp. 146° C., Sdp. über 360° C.

4. Paetow Annal. 233, 66.
4. Tribenzylarsin, Nadeln $As(C_6H_5CH_2)_3$ Schmp. 104° C.

5. Heine I.-D. R. 1892.
5. m-Trixylylarsin, Nadeln $As(C_6H_3(CH_3)_2)_3$ Schmp. 166° C.

6. Pasel I.-D. R. 1895. Schaeuble I.-D. R. 1895.
6. p-Trixylylarsin, Nadeln $As(C_6H_3(CH_3)_2)_3$ Schmp. 157° C.

7. v. Karchowsky I.-D. R. 1891.
7. Tripseudocumylarsin, Nadeln $As(C_6H_2(CH_3)_3)_3$ Schmp. 222° C.

8. Loebner I.-D. R. 1893.
8. Trimesitylarsin, Prismen $As(C_6H_2(CH_3)_3)_3$ Schmp. 170° C.

9	α-Trinaphtylarsin, Tafeln $As(C_{10}H_7)_3$ Schmp. 252° C.	Michaelis und Büschler I.-D.R. 1893.
10.	β-Trinaphtylarsin, Würfel $As(C_{10}H_7)_3$ Schmp. 165° C.	
11.	Trianysilarsin, Würfel $As(C_6H_4OCH_3)_3$ Schmp. 156° C.	Weitz B. 20, 50—52.
12.	Triphenetylarsin $As(C_6H_4OC_2H_5)_3$ Schmp. 88—89° C. (H_1Cl) Schmp. 98° C.	Hilbenz I.-D. R. 1895.
13.	Diphenylmethylarsin $(C_6H_5)_2AsCH_3$ Sdp. 306° C.	Link A. 207, 196—200.
14.	Diphenyläthylarsin $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$ Sdp. 320° C.	
15.	m-Ditolylmethylarsin $(C_6H_4CH_3)_2AsCH_3$ Schmp. 95° C.	Eisenlohr I.-D. R. 1893.

Aus $(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3OH$ durch Destillation mit Kalilauge:

16.	Phenyldimethylarsin $C_6H_5As(CH_3)_2$ Sdp. 200° C.	Link Ann. 207, 205.
17.	Phenyldiäthylarsin $C_6H_5As(C_2H_5)_2$ Sdp. 240° C.	La Coste Ann. 201, 212.
18.	Phenyl-p-tolylmethylarsin $C_6H_5 . CH_3 . As(C_6H_4CH_3)$ bei 50 mm Sdp. 235—54° C.	Predari I.-D. R. 1893.
19.	Phenyl-p-tolyläthylarsin $C_6H_5 . C_2H_5 . As(C_6H_4CH_3)$ bei 50 mm Sdp. 210—25° C.	
20.	Phenylditolylarsin $C_6H_5As(C_6H_4CH_3)_2$ Schmp. 103° C.	Stinde.

Michaelis und Klatt I.-D. R. 1893.

21. p-Tolyldimethylarsin $C_6H_4CH_3As(CH_3)_2$ Sdp. 220° C.

22. p-Tolyldiäthylarsin $C_6H_4CH_3As(C_2H_5)_2$ Sdp. 250° C.

Oxydiert man in verzweigten aromatischen Radikalen vorhandene CH_3-Gruppen durch alkalisches Permanganat, so gelangt man zu tertiären Arsinen der Formel:

$$(RCOOH)_3As.$$

La Coste Ann. 208, 32.

Tribenzarsinsäure $As(C_6H_4COOH)_3$ Nadeln, neutr. Salze: Ag.Na, zersetzt sich beim Erhitzen.

Nietrierung der mit dem Arsen verbundenen aromatischen Reste mit kalter Salpeter-Schwefelsäure liefert:

$$(RNO_2)_3As$$

Loebner I.-D. R. 1893.

Trinitromesitylarsin $(C_6HNO_2(CH_3)_3)_3As$ Schmp. 260–62° C.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure führt zu Triamidoalkylarsinen.

$$(RNH_2)_3As.$$

1. Philipps Ber. 19. 1035.

1. Triamidotriphenylarsin, Krystallpulver $(C_6H_4NH_2)_3As$ Schmp. 176° C. Acetylvb. Schmp. 230° C. $[(C_6H_4NH_2)_3As]_2(H_2PtCl_6)_3$.

2. Hosseus I.-D. R. 1892.

2. Triamidotritolylarsin, Krystallmasse $(C_6H_3NH_2CH_3)_3As$ Schmp. 193—94° C. Salze: HCl, Acetylvb. Schmp. 228° C.

Aus tertiären Arsinen mit $AsCl_3$ entsteht: Michaelis und

$$\left(C_6H_4N\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right)_3As.$$

Arsendimethylanilin Nadeln Rabinerson
Ann. 270, 146.
$((CH_3)_2NC_6H_4)_3As$
Schmp. 240° C.

An die trialkylierten Arsine lagert sich leicht, indem die Pentavalenz des Arsen zur Geltung kommt Cl_2, Br_2, J_2, $ClOH$, $BrOH$, JOH, NO_2OH, $(OH)_2$, O, S, $HgCl_2$, RCl, RJ, RJ_3, ROH, R_2O, R_2PtCl_6, an, indem Additionsprodukte respektive Arsoniumverbindungen zu stande kommen.

Bekannt sind durch Addition von Cl_2:

R_3AsCl_2.

1. Triphenylarsendichlorid, Tafeln 1. La Coste
Ann. 201, 212
$(C_6H_5)_3AsCl_2$
Schmp. 171° C.

2. p-Tritolylarsendichlorid 2. La Coste
Ann. 208, 27.
$(C_6H_4CH_3)_3AsCl_2$
Schmp. 214° C.

3. Trianisylarsendichlorid, harzige Masse 3. } Hilbenz I.-D.
$(C_6H_4OCH_3)_3AsCl_2$. 4. } R. 1895.

4. Triphenetylarsendichlorid, harzige Masse
$(C_6H_4OC_2H_5)_3AsCl_2$.

5. Diphenyläthylarsendichlorid, Nadeln 5. La Coste
Ann. 201, 235.
$(C_6H_5)_2AsC_2H_5Cl_2$ Schmp. 137° C.

6. Phenyldiäthylarsendichlorid, Krystalle 6. La Coste
Ann. 201, 212.
$C_6H_5As(C_2H_5)_2Cl_2$
Schmp. ?

Michaelis und 7. Predari I.-D. R. 1893.

7. Phenylparatolyläthylarsendichlorid
Nadeln $C_6H_5 . C_2H_5 . AsC_6H_4CH_3Cl_2$
Schmp. 148° C.
AsR_3Cl_2, Cl_2.

Büschler I.-D. R. 1893.

α-Trinaphtylarsentetrachlorid
$(C_{10}H_7)_3AsCl_2, Cl_2$
Schmp. 144° C.

Durch Addition von Brom zu tertiären Arsinen:

R_3AsBr_2.

1. Hosseus I.-D. R. 1892.

1. p-Tritolylarsendibromid, Blätter
$(C_6H_4CH_3)_3AsBr_2$ Schmp. 150° C.

2. Heine I.-D. R. 1892.

2. m-Trixylylarsendibromid, gelbliches Pulver
$(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsBr_2$ leicht zersetzlich.

3. Schaeuble I.-D. R. 1895.

3. p-Trixylylarsendibromid
$(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsBr_2$.

4. v. Karchowsky I.-D. R. 1891.

4. Tripseudocumylarsendibromid
Krystallpulver $(C_6H_2(CH_3)_3)_3AsBr_2$
zerfällt bei 224° C.

5. Loebner I.-D. R. 1893.

5. Trimesitylarsendibromid, Rhomben
$(C_6H_2(CH_3)_3)_3AsBr_2$ Schmp. 237° C.

6. Büschler I.-D. R. 1893.

6. α-Trinaphthylarsendibromid, Öl
$(C_{10}H_7)_3AsBr_2$

7. Büschler I.-D. R. 1893.

7. β-Trinaphthylarsendibromid, Öl
$(C_{10}H_7)_3AsBr_2$

8. Hilbenz I.-D. R. 1895.

8. Trianisylarsendibromid, Harz
$(C_6H_4OCH_3)_3AsBr_2$

9. Hilbenz I.-D. R. 1895.

9. Triphenetylarsendibromid, Harz
$(C_6H_4OC_2H_5)_3AsBr_2$.

AsR_3Br_2, Br_2 — Michaelis und Büschler I.-D. R. 1893.

α-Trinaphthylarsentetrabromid

$(C_{10}H_7)_3AsBr_4$

Durch Addition von J_2: aus R_3AsO und HJ zu tertiären aromatischen Arsinen:

R_3AsJ_2

Tribenzylarsendijodid $(C_6H_5CH_2)_3AsJ_2$ Schmp. 95° C. — Paetow Ann. 233. 72.

Trialkylarsinoxyhalogenide entstehen durch Addition des Halogens und Behandeln mit 95% Alkohol oder aus den Oxyden mit Zink und den entsprechenden Halogenwasserstoffen

$$R_3As\begin{matrix}OH\\Cl.\end{matrix}$$

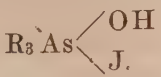
1. m-Tritolylarsenhydroxychlorid, Krystalle $(C_6H_4CH_3)_3AsOHCl$ Schmp. 205° C. — 1. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
2. p-Tritolylarsenhydroxychlorid Krystallmasse $(C_6H_4CH_3)_3AsOHCl$ Schmp. 175° C. — 2. Hosseus I.-D. R. 1893.
3. Tribenzylarsenhydroxychlorid, Krystalle $(C_6H_5CH_2)_3AsOHCl$ Schmp. 162—63° C. — 3. Paetow Ann. 233, 71.
4. Trimesitylarsenhydroxychlorid $(C_6H_2(CH_3)_3)_3AsOHCl$ Schmp. 100° C. — 4. Loebner I.-D. R. 1893.

$$R_5As\begin{matrix}OH\\Br.\end{matrix}$$

1. m-Tritolylarsenhydroxybromid, Rhomben $(C_6H_4CH_3)_3AsOHBr$ Schmp. 190° C. — 1. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
2. Tribenzylarsenhydroxybromid, Tafeln $(C_6H_5CH_2)_3AsOHBr$ Schmp. 128—29° C. — 2. Paetow Ann. 233, 71.

Michaelis und
3. Büschler
I.-D. R. 1893.

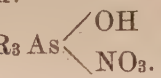
3. α-Trinaphthylarsenhydroxybromid, Krystalle
$(C_{10}H_7)_3AsOHBr$ Schmp. 155° C.



Paetow
Ann. 233. 73.

Tribenzylarsenhydroxyjodid, Tafeln
$(C_6H_5CH_2)_3AsOHJ$ Schmp. 78° C.

Aus dem Oxyd und NHO_3 bei Gegenwart von Zink:



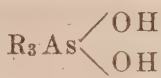
1. Philipps
B. 19, 1033.

1. Triphenylarsenhydroxynitrat, Nadeln
$(C_6H_5)_3AsOHNO_3$ Schmp. 84° C.

2. Paetow
Ann. 233, 73.

2. Tribenzylarsenhydroxynitrat, Nadeln
$(C_6H_5CH_2)_3AsOHNO_3$ Schmp. 170° C.

Aus den Dihalogenadditionsprodukten mit alkoholischem Kali resultieren die Hydroxyde:



1. La Coste
Ann. 201, 243.
Philipps
B. 19, 1032.

1. Triphenylarsenhydroxyd, Nadeln
$(C_6H_5)_3As(OH_2)$
Schmp. 108° C.

2. La Coste
Ann. 208, 30.

2. p-Tritolylarsenhydroxyd, Harz
$(C_6H_4CH_3)_3As(OH)_2$.

3. v. Karchowsky
I.-D. R. 1891.

3. Tripseudocumylarsenhydroxyd
$(C_6H_2(CH_3)_3)_3As(OH)_2$.

Durch Oxydation von Verbindungen der Formel $(CH_3R)_3As(OH)_2$ mit Permanganat.
$(RCOOH)_3As(OH)_2$.

Tribenzarsensäure
$(C_6H_4COOH)_3As(OH)_2$

Sälze der Formel $As(OH)_2(C_6H_4COOH)_3$ Michaelis und zersetzt sich beim Erhitzen

K. Cu.

Unter Abspaltung von Wasser aus den Hydroxyden entstehen die Trialkylarsenoxyde

R_3AsO.

1. Triphenylarsenoxyd $(C_6H_5)_3AsO$ — 1. La Coste Ann. 201, 244.
   Schmp. 189° C.
2. m-Tritolylarsenoxyd, Prismen — 2. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
   $(C_6H_4CH_3)_3AsO$
   Schmp. 170° C.
3. Tribenzylarsenoxyd, Rhomben — 3. Paetow Ann. 233, 69.
   $(C_6H_5CH_2)_3AsO$
   Schmp. 219—20° C.
4. m-Trixylylarsenoxyd, Krystalle — 4. Heine I.-D. R. 1892.
   $(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsO$
   Schmp. 114° C.
5. p-Trixylylarsenoxyd — 5. Schaeuble I.-D. R. 1895.
   $(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsO$.
6. Tripseudocumylarsenoxyd, amorph — 6. v. Karchowsky I.-D. R. 1891.
   $(C_6H_2(CH_3)_3)_3AsO$
   Schmp. 227—28° C.
7. Trimesitylarsenoxyd, krystallinisch — 7. Loebner I.-D. R. 1893.
   $(C_6H_2(CH_3)_3)_3AsO$
   Schmp. 203—4° C.
8. α-Trinaphthylarsenoxyd, Nadeln — 8. Büschler I.-D. R. 1893.
   $(C_{10}H_7)_3AsO$ Schmp. über 300° C.
9. β-Trinaphthylarsenoxyd, Nadeln — 9. Büschler I.-D. R. 1893.
   $(C_{10}H_7)_3AsO$ Schmp. über 300° C.

Michaelis und Hilbenz I.-D. R. 1895.

10. Trianisylarsenoxyd, Nadeln
$(C_6H_4OCH_3)_3AsO$
Schmp. 95° C.

11. Triphenetylarsenoxyd, Syrup
$(C_6H_4OC_2H_3)_3AsO$.

Durch Einwirkung von rauchender Salpeter- und konz. Schwefelsäure auf die Trialkylarsine bei gewöhnlicher Temperatur resultiert:
$(RNO_2)_3AsO$.

1. Philipps Ber. 19, 1033.

1. Trinitrotriphenylarsenoxyd
Monokline Krystalle $(C_6H_4NO_2)_3AsO$
Schmp. 254° C.

2. Hosseus I. D. R. 1892.

2. p-Trinitrotritolylarsenoxyd, Krystalle
$(C_6H_3NO_2CH_3)_3AsO$
Schmp. 212° C.

10 Minuten langes Kochen von R_3AsO mit konz. Schwefelsäure liefert Trisulfotrialkylarsenoxyde, deren Barytsalz man beim Kochen mit $BaCO_3$ erhalten kann.

$(RSO_3H)_3AsO$

Hosseus I.-D. R. 1892.

Trisulfotriphenylarsenoxyd
$(C_6H_4SO_3H)_3AsO$.

Das Schwefeladditionsprodukt der Trialkylarsine entsteht beim Behandeln von R_3AsCl_2 mit $(NH_4)_2S$ oder durch Erhitzen von R_3As mit in CS_2 gelöstem S oder endlich durch Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung der Oxyde.

R_3AsS.	Michaelis und
1. Triphenylarsensulfid, Nadeln $(C_6H_5)_3AsS$ Schmp. 162° C.	1. La Coste Ann. 201, 245.
2. m-Tritolylarsensulfid, Nadeln $(C_6H_4CH_3)_3AsS$ Schmp. 186° C.	2. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
3. p-Tritolylarsensulfid, Krystalle $(C_6H_4CH_3)_3AsS$ Schmp. 136° C.	3. Hosseus I.-D. R. 1892.
4. Tribenzylarsensulfid, Prismen $(C_6H_5CH_2)_3AsS$ Schmp. 212—14° C.	4. Paetow Ann. 233, 74.
5. m-Trixylylarsensulfid, Prismen $(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsS$ Schmp. 145° C.	5. Heine I.-D. R. 1892.
6. p-Trixylylarsensulfid $(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsS$.	6. Schaeuble I.-D. R. 1895.
7. β-Trinaphtylarsensulfid, Tafeln $(C_{10}H_7)_3AsS$ Schmp. 162° C.	7. Büschler I.-D. R. 1893.

$HgCl_2$ addiert sich beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung zu der der Trialkylarsine und giebt:

$R_3AsHgCl_2$.	
1. Triphenylarsenquecksilberchlorid, Blätter $(C_6H_5)_3AsHgCl_2$.	1. La Coste Ann. 201, 241.
2. m-Tritolylarsenquecksilberchlorid Krystallpulver $(C_6H_4CH_3)_3AsHgCl_2$ Schmp. 174° C.	2. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
3. p-Tritolylarsenquecksilberchlorid Krystalle $(C_6H_4CH_3)_3AsHgCl_2$ Schmp. 246° C.	3. Hosseus I.-D. R. 1892.
4. Tribenzylarsenquecksilberchlorid, Nadeln $(C_6H_5CH_2)_3AsHgCl_2$ Schmp. 159° C.	4. Paetow Ann. 233, 68.

Michaelis und
5. Heine
I.-D. R. 1892.

5. m-Trixylylarsenquecksilberchlorid
Krystalle $(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsHgCl_2$
Schmp. 257° C.

6. Schaeuble
I.-D. R. 1895.

6. p-Trixylylarsenquecksilberchlorid
Krystalle $(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsHgCl_2$
Schmp. 236° C.

Durch Anlagerung von Alkylchloriden oder -jodiden gelangt man, wie schon erwähnt, zu den Arsoniumhalogeniden, die bei entsprechender Behandlung die Arsoniumhydroxyde und -platindoppelsalze liefern.

Durch Addition von Alkylchlorid an die Trialkylarsine oder durch Behandeln der Arsoniumhydroxyde mit HCl erhält man Arsoniumchloride.

R_4AsCl.

1. von Gimborn
I.-D. R. 1891.

1. Triphenyloxäthylarsoniumchlorid, Nadeln

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$$

Schmp. 215° C.

2. Eisenlohr
I.-D. R. 1891.

2. m-Tritolylbenzylarsoniumchlorid, Krystalle
$(C_6H_4CH_3)_3AsCH_2C_6H_5Cl$
Schmp. 101,5° C.

3. Hosseus
I.-D. R. 1892.

3. p-Tritolylmethylarsoniumchlorid, Krystalle
$(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3Cl$
Schmp. 87° C.

4. Paetow
Ann. 233, 75.

4. Tribenzylmethylarsoniumchlorid, Nadeln
$(C_6H_5CH_2)_3AsCH_3Cl$
Schmp. 201° C.

5. Tetrabenzylarsoniumchlorid — Michaelis und 5. Paetow Ann. 233, 79.
Krystallpulver $(C_6H_5CH_2)_4AsCl$
Schmp. 160° C.

6. Trixylylmethylarsoniumchlorid — 6. Heine I.-D. R. 1892.
emailleart. Masse $(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsCH_3Cl$

7. Trimesitylmethylarsoniumchlorid, Prismen — 7. Loebner I.-D. R. 1893.
$(C_6H_2(CH_3)_3)_3AsCH_3Cl$
Schmp. 192° C.

8. Phenyltriäthylarsoniumchlorid, Syrup — 8. La Coste Ann. 201, 214.
$C_6H_5(C_2H_5)_3AsCl$.

9. Phenyl-p-tolyläthylmethylarsoniumchlorid
Syrup $C_6H_5.C_6H_4CH_3.C_2H_5.CH_3.AsCl$

10. Phenyl-p-tolyläthylbenzylarsoniumchlorid
harte Masse
$C_6H_5.C_6H_4CH_3.C_2H_5.C_6H_5CH_2AsCl$.

11. Phenyl-p-tolylmethylbenzylarsoniumchlorid
zähe Masse
$C_6H_5.C_6H_4CH_3.CH_3.C_6H_5CH_2AsCl$.

9., 10., 11. Predari I.-D. R. 1893.

12. p-Tolyltrimethylarsoniumchlorid
hygroskop. Masse $C_6H_4CH.(CH_3)_2.CH_3.AsCl$.

13. p-Tolyltriäthylarsoniumchlorid, Öl
$C_6H_4CH_3(C_2H_5)_3AsCl$.

12., 13. Klatt I.-D R. 1893.

14. Trianisylmethylarsdniumchlorid, Syrup — 14. Hilbenz I.-D. R. 1895.
$(C_6H_4OCH_3)_3CH_3AsCl$.

Aus Kaliumbromid und Tetraalkylarsoniumchloriden erhält man

R_4AsBr.

Tetrabenzylarsoniumbromid, Nadeln — Paetow Ann. 233, 80.
$(C_6H_5CH_2)_4AsBr$ Schmp. 173° C.

Michaelis und

Aus Arsoniumchloriden mit verzweigten aromatischen Radikalen erhält man durch Oxydation mit alkalischem Permanganat und Übersättigen mit Salzsäure-Verbindungen von der Formel $COOH\,R\,As\,R_3\,Cl$, die nach Überführung in das Oxyd mit Natriumkarbonat mit HBr resp. HNO_3 entsprechende Verbindungen liefern.

$RCOOH\,As\,R_3\,Cl.$

1. Trimethylarsenbenzbetainchlorid, Blätter $C_6H_4COOH\,As(CH_3)_3\,Cl$ zersetzl. üb. 400° C.
2. Triäthylarsenbenzbetainchlorid, Nadeln $C_6H_4COOH\,As(C_2H_5)_3\,Cl$ sehr zerfliesslich.

1. 2. Klatt I.-D. R. 1893.

$RCOOH\,As\,R_3\,Br.$

Trimethylarsenbenzbetainbromid, Nadeln $C_6H_4COOH\,As(CH_3)_3\,Br$ Schmp. 270° C.

Klatt I.-D R. 1893.

$RCOOH\,As\,R_3\,NO_3.$

Trimethylarsenbenzbetainnitrat, Blättchen $C_6H_4COOH\,As(CH_3)_3\,NO_3$ Schmp. 230° C.

Klatt I.-D. R. 1893.

Jodarsoniumverbindungen entstehen durch Anlagerung von RJ an die Trialkylarsine. Ist das vierte Radikal ein aromatisches, so geschieht die Bildung aus Arsoniumchloriden durch Umtausch von Cl gegen J mittelst KJ.

$AsR_4J.$

1. Triphenylmethylarsoniumjodid, Krystalle $(C_6H_5)_3\,As\,CH_3\,J$ Schmp. 175—77° C.
2. Triphenyläthylarsoniumjodid, Nadeln $(C_6H_5)_3\,As\,C_2H_5\,J$ Schmp. 157—60° C.
3. Triphenylmethylenarsoniumjodid, Nadeln $(C_6H_5)_3\,As\,CH_2\,J.J$ Schmp. 235° C.

1. 2. 3. von Gimborn I.-D. R. 91.

Michaelis und

4. m-Tritolylmethylarsoniumjodid, Krystalle 4.
$(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3J$ Schmp. 181° C.

5. m-Tritolyläthylarsoniumjodid, Rhomboëder 5.
$(C_6H_4CH_3)_3AsC_2H_5J$ Schmp. 130° C.

6. m-Tritolylisopropylarsoniumjodid, Nadeln 6. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
$(C_6H_4CH_3)_3AsC_3H_7J$ Schmp. 162° C.

7. m-Tritolylnormalpropylarsoniumjodid 7.
Nadeln $(C_6H_4CH_3)_3AsC_3H_7J$ Schmp. 145° C.

8. p-Tritolylmethylarsoniumjodid, Nadeln 8. Hosseus I.-D. R. 1892.
$(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3J$ Schmp. 179° C.

9. p-Tritolyläthylarsoniumjodid, Nadeln 9. Hosseus I.-D. R. 1892.
$(C_6H_4CH_3)_3AsC_2H_5J$ Schmp. 158° C.

10. Tribenzylmethylarsoniumjodid, Nadeln 10.
$(C_6H_5CH_2)_3AsCH_3J$ Schmp. 143° C.

11. Tribenzyläthylarsoniumjodid, Blättchen 11.
$(C_6H_5CH_2)_3AsC_2H_5J$ Schmp. 148° C.

12. Tribenzylpropylarsoniumjodid 12.
monokl. Krystalle $(C_6H_5CH_2)_3AsC_3H_7J$
Schmp. 145° C.

13. Tribenzylisopropylarsoniumjodid 13. Paetow Ann. 233, 74—80.
monokl. Krystalle $(C_6H_5CH_2)_3AsC_3H_7J$
Schmp. 143° C.

14. Tribenzylisoamylarsoniumjodid 14
monos. Krystalle $(C_6H_5CH_2)_3AsC_5H_{11}J$
Schmp. 146° C.

15. Tetrabenzylarsoniumjodid, Nadeln 15.
$(C_6H_5CH_2)_4AsJ$ Schmp. 168° C.

16. m-Trixylylmethylarsoniumjodid, Krystalle 16. Heine I.-D. R. 1892.
$(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsCH_3J$ Schmp. 178—80° C.

Michaelis und 17. Schaeuble I.-D. R. 1895.

17. p-Trixylylmethylarsoniumjodid $(C_6H_3(CH_3)_2)_3AsCH_3J$ Schmp. 157° C.

18. Loebner I.-D. R. 1893.

18. Trimesitylmethylarsoniumjodid, Krusten $(C_6H_2(CH_3)_3)_3AsCH_3J$ Schmp. 186° C.

19. Hilbenz I.-D. R. 1895.

19. Trianisylmethylarsoniumjodid, Nadeln $(C_6H_4OCH_3)_3AsCH_3J$ Schmp. 198° C.

20. Link Ann. 207, 214.

20. Diphenyldimethylarsoniumjodid, Krystalle $(C_6H_5)_2As(CH_3)_2J$ Schmp. 190° C.

21. La Coste Ann. 201, 236.

21. Diphenyldiäthylarsoniumjodid, Nadeln $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2J$ Schmp. 184° C.

22. Link Ann. 207, 197.

22. Diphenylmethyläthylarsoniumjodid, Blätter $(C_6H_5)_2AsC_2H_5.CH_3.J$ Schmp. 170° C.

23. Link Ann. 207, 197.

23. Diphenyläthylmethylarsoniumjodid Rhomben $(C_6H_5)_2AsC_2H_5CH_3J$ Schmp. 170° C.

24. Link Ann. 207, 206.

24. Phenyltrimethylarsoniumjodid, Nadeln $C_6H_5As(CH_3)_3J$ Schmp. 244° C.

25. La Coste Ann. 201, 213.

25. Phenyltriäthylarsoniumjodid, Prismen $C_6H_5As(C_2H_5)_3J$ Schmp. 112—113° C.

26. Phenyl-p-tolyldimethylarsoniumjodid Säulen $C_6H_5C_6H_4CH_3As(CH_3)_2J$ Schmp. 183° C.

27. Phenyl-p-tolyldiäthylarsoniumjodid, Nadeln $C_6H_5C_6H_4CH_3As(C_2H_5)_2J$ Schmp. 148° C.

Predari I.-D. R. 1893.

28. Phenyl-p-tolylmethyläthylarsoniumjodid Monokl. Krystalle $C_6H_5C_6H_4CH_3AsCH_3.C_2H_5J$ Schmp. 150—192° C.

29. Phenyl-p-tolylmethylpropylarsoniumjodid Nadeln $C_6H_5C_6H_4CH_3AsCH_3.C_3H_7J$ Schmp. 149—50° C.

30. Phenyl-p-tolylmethylbenzylarsoniumjodid Nadeln $C_6H_5C_6H_4CH_3AsCH_3C_6H_5CH_2J$ Schmp. 172—74° C. — Michaelis und 30.

31. Phenyl-p-tolyläthylpropylarsoniumjodid Nadeln $C_6H_5C_6H_4CH_3AsC_2H_5.C_3H_7J$ Schmp. 138° C. — 31.

32. Phenyl-p-tolyläthylisopropylarsoniumjodid $C_6H_5C_6H_4CH_3AsC_2H_5.C_3H_7J$ Schmp. ? — 32. Predari I.-D. R. 1893.

33. Phenyl-p-tolyläthylbenzylarsoniumjodid Nadeln $C_6H_5C_6H_4CH_3AsC_2H_5CH_2C_6H_5J$ Schmp. 150° C. — 33.

34. p-Tolyltrimethylarsoniumjodid, Tafeln $C_6H_4CH_3As(CH_3)_3J$ Schmp. 260° C. — 34.

35. p-Tolyltriäthylarsoniumjodid, Nadeln $C_6H_4CH_3As(C_2H_5)_3J$ Schmp. 230° C. — 35. Klatt I.-D. R. 1893.

Durch Einwirkung von alkohol. Jod auf eine alkohol. Lösung von Arsoniumjodiden resultiert:

R_4AsJ_3.

Tetrabenzylperarsoniumjodid, Blättchen $(C_6H_5CH_2)_4AsJ_3$. Schmp. 150° C. — Paetow Ann. 233, 31.

Aus den Arsoniumhalogeniden mit feuchtem Silberoxyd entstehen die Arsoniumbasen.

R_4AsOH.

1. Triphenylmethylarsoniumhydroxyd, Öl $(C_6H_5)_3CH_3AsOH$. — 1. von Gimborn I.-D. R. 1891.

2. m-Tritolylmethylarsoniumhydroxyd, Öl $(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3OH$. — 2. Eisenlohr I.-D. R. 1893.

3. p-Tritolylmethylarsoniumhydroxyd, Öl $(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3OH$. — 3. Hosseus I.-D. R. 1892.

Michaelis und 4. Paetow Ann. 233, 81.

4. Tetrabenzylarsoniumhydroxyd, Syrup $(C_6H_5CH_2)_4AsOH$.

5. Loebner I.-D. R. 1893.

5. Trimesitylmethylarsoniumhydroxyd, Masse $(C_6H_2(CH_3)_3)_3AsCH_3OH$.

6. Predari I.-D. R. 1893.

6. Phenyl-p-tolyldiäthylarsoniumhydroxyd, Öl $C_6H_5.C_6H_4CH_3.As(C_2H_5)_2OH$.

7. 8. Klatt I.-D. R. 1893.

7. p-Tolyltrimethylarsoniumhydroxyd, Öl $C_6H_4CH_3As(CH_3)_3OH$.

8. p-Tolyltriäthylarsoniumhydroxyd, Öl und Nadeln $C_6H_4CH_5As(C_2H_5)_3OH$.

9. Hilbenz I.-D. R. 1895

9. Trianisylarsoniummethylhydroxyd, Syrup $(C_6H_4OCH_3)_3AsCH_3OH$.

Aus den Arsoniumchloriden mit Platinchlorid resultieren Platindoppelsalze:

$(R_4As)_2PtCl_6$.

1. 2. 3. von Gimborn I.-D. R. 1891.

1. Triphenylmethylarsoniumplatinchlorid Nadeln $([C_6H_5]_3AsCH_3)_2PtCl_6$ Schmp. 225°C.

2. Triphenyläthylarsoniumplatinchlorid Nadeln $([C_6H_5]_3AsC_2H_5)_2PtCl_6$ Schmp. 220—222° C.

3. Triphenyloxäthylarsoniumplatinchlorid Nadeln $\left([C_6H_5]_3As-\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2\end{matrix}\right)_2PtCl_6$ Schmp. 223° C.

4. Eisenlohr I.-D. R. 1893.

4. m-Tritolylmethylarsoniumplatinchlorid Krystallpulver $([C_6H_4CH_3]_3AsCH_3)_2PtCl_6$.

5. Hosseus I.-D. R. 1892.

5. p-Tritolylmethylarsoniumplatinchlorid Krystalle $([C_6H_4CH_3]_3AsCH_3)_2PtCl_6$.

6. Tribenzylmethylarsoniumplatinchlorid Krystallpulver $([C_6H_5CH_2]_3AsCH_3)_2PtCl_6$ Schmp. 173° C. — Michaelis und Paetow Ann. 233, 76, 79.

7. Tetrabenzylarsoniumplatinchlorid $([C_6H_5CH_2)_4As)_2PtCl_6$. — Michaelis und Paetow Ann. 233, 76, 79.

8. m-Trixylylmethylarsoniumplatinchlorid rote Krystalle $([C_6H_3(CH_3)_2]_3AsCH_3)_2PtCl_6$ Schmp. 245° C. — Heine I.-D. R. 1893.

9. p-Trixylylmethylarsoniumplatinchlorid $([C_6H_3(CH_3)_2]_3AsCH_3)_2PtCl_6$ Schmp. 250° C. — Schaeuble I.-D. R. 1895.

10. Trimesitylmethylarsoniumplatinchlorid Tafeln $([C_6H_2(CH_3)_3]_3AsCH_3)_2PtCl_6$ Schmp. 237° C. — Loebner I.-D. R. 1893.

11. Trianisylmethylarsoniumplatinchlorid $([C_6H_4OCH_3]_3AsCH_3)_2PtCl_6$. — Hilbenz I.-D. R. 1895.

12. Diphenyldimethylarsoniumplatinchlorid $([C_6H_5]_2As[CH_3]_2)_2PtCl_6$ Schmp. 219° C. — Link Ann. 207, 205.

13. Diphenyldiäthylarsoniumplatinchlorid $([C_6H_5]_2As[C_2H_5]_2)_2PtCl_6$. — La Coste Ann. 201, 214.

14. Diphenylmethyläthylarsoniumplatinchlorid $([C_6H_5]_2AsCH_3.C_2H_5)_2PtCl_6$ Schmp. 219° C. — Link Ann. 207, 203.

15. Diphenyläthylmethylarsoniumplatinchlorid $([C_6H_5]_2AsC_2H_5CH_3)_2PtCl_6$ Schmp. 219° C. — Link Ann. 207, 198.

16. Phenyltrimethylarsoniumplatinchlorid $(C_6H_5As(CH_3)_3)_2PtCl_6$ Schmp. 219° C. — Link Ann. 207, 206.

17. Phenyltriäthylarsoniumplatinchlorid $(C_6H_5As(C_2H_5)_3)_2PtCl_6$. — La Coste Ann. 201, 204.

Michaelis und Holle I.-D. R. 1892. 18. Phenyldimethylbenzylhydroxylarsoniumplatinchlorid $(C_6H_5(CH_3)_2AsCHOHC_6H_5)_2PtCl_6$.

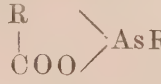
Predari I.-D. R. 1893. 19. Phenyl-p-tolylbenzylmethylarsoniumplatinchlorid, Nadeln $(C_6H_5C_6H_4CH_3AsCH_3CH_2C_6H_5)_2PtCl_6$ Schmp. 214° C.

Predari I.-D. R. 1893. 20. Phenyl-p-tolyläthylbenzylarsoniumplatinchlorid, Nadeln $(C_6H_5.C_6H_4CH_3AsC_2H_5CH_2C_6H_5)_2PtCl_6$ Schmp. 200,5° C.

Klatt I.-D. R. 1893. 21. p-Tolyltriäthylarsoniumplatinchlorid Blätter $(C_6H_4CH_3As(C_2H_5)_3)_2PtCl_6$ Schmp. 210° C.

Klatt I.-D. R. 1893. 22. p-Tolyltrimethylarsoniumplatinchlorid Blätter $(C_6H_4CH_3As(CH_3)_3)_2PtCl_6$ Schmp. 225° C.

An die Arsoniumbasen schliessen sich die Arsenbenzbetaine, welche durch Behandeln der entsprechenden Chloride mit Alkali entstehen, an:



Klatt I.-D. R. 1893. 1. Trimethylarsenbenzbetain

schmilzt nicht.

Klatt I.-D. R. 1893. 2. Triäthylarsenbenzbetain, Pulver

hygroskopisch.

$(COOHRAsR_3)_2PtCl_6$. Michaelis und

1. Trimethylarsenbenzbetainplatinchlorid Nadeln $(C_6H_4COOHAs(CH_3)_3)_2PtCl_6$ Schmp. 255° C. 1.
2. Triäthylarsenbenzbetainplatinchlorid Blätter $(C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_3)_2PtCl_6$ Schmp. 225° C. 2.

Klatt I.-D. R. 1893.

$COOHRAsR_3, AuCl_4$.

1. Trimethylarsenbenzbetaingoldchlorid $C_6H_4COOHAs(CH_3)_3, AuCl_4$ Schmp. 198° C. 1.
2. Triäthylarsenbenzbetaingoldchlorid Blätter $C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_3, AuCl_4$ Schmp. 198° C. 2.

Klatt I.-D. R. 1893.

$COOHRAsR_3, OC_6H_2(NO_2)_3$.

1. Trimethylarsenbenzbetainpikrat, Blätter $C_6H_4COOHAs(CH_3)_3OC_6H_2(NO_2)_3$ Schmp. 230° C. 1.
2. Triäthylarsenbenzbetainpikrat, Blätter $C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_3OC_6H_2(NO_2)_3$ Schmp. 155° C. 2.

Klatt I.-D. R. 1893.

Die Reihe der aromatischen Dialkylarsine geht vom Dialkylarsenchlorür aus. Ebenso wie in der aliphatischen Reihe kann man auch hier von den tertiären Arsinen ausgehend durch Anlagerung von Halogen und Abspaltung von Alkylchlorid zu sekundären Arsinen gelangen. Indess liefert diese Methode quantitativ nur schlechte Resultate.

$$R_3AsCl_2 = R_2AsCl + RCl.$$

Michaelis und

Bei weitem bessere Ausbeuten werden beim Eintragen von aromatischen Quecksilberalkylen in Monoalkylarsenchlorür während des Siedens erhalten

$$2\,RAsCl_2 + HgR_2 = HgCl_2 + R_2AsCl$$

Von den Dialkylarsinen sind bekannt:

R_2AsCl.

1. La Coste Ann. 201, 202. Weber I.-D. R. 1893.

1. Diphenylarsenchlorür $(C_6H_5)_2AsCl$ Sdp. 333° C.

2. La Coste Ann. 208, 18.

2. p-Ditolylarsenchlorür $(C_6H_4CH_3)_2AsCl$ Sdp. 340—45° C.

3. Predari I.-D. R. 1893.

3. Phenyl-p-tolylarsenchlorür

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!AsCl$$ Sdp. 300—347

b. 50 mm 215—240° C. resp. 240—305° C.

R_2AsBr.

La Coste Ann. 201, 203.

Diphenylarsenbromür $(C_6H_5)_2AsBr$ Sdp. 356° C. aus $(R_2As)_2O$ und HBr gewonnen.

Dinitroprodukte sekundärer aromatischer Arsenhalogenide erhält man, wenn man in die Benzollösung von Körpern der Formel $R_2As—AsR_2$ das Halogen einleitet, worauf dann eine nicht isolierbare Verbindung R_2AsHal_3 entsteht; fügt man einen Überschuss $R_2As—AsR_2$ zu, filtriert vom ungelösten Teil ab und lässt die Benzollösung verdunsten, so resultieren Substanzen von der Formel $(RNO_2)_2AsHalg$.

$(RNO_2)_2AsCl$.

Weber I.-D. R. 1893.

Diphenyldinitroarsenchlorür, Nadeln $(C_6H_4NO_2)_2AsCl$ Schmp. 112° C.

$(RNO_2)_2AsBr$. Michaelis und

Diphenyldinitroarsenbromür $(C_6H_4NO_2)_2AsBr$ Weber I.-D. R. 1893.

Schmp. 93° C.

$(RCOOH)_2AsJ$.

Dibenzarsenjodür $(C_6H_4COOH)_2AsJ$ La Coste Ann. 208, 24.

Krystallmasse Schmp. 280° C.

Durch Erhitzen von $(C_6H_4COOH)_2AsOOH$ mit HJ u. P.

Von den sekundären Halogenarsinen mit aromatischen Radikalen gelangt man durch Erhitzen mit angeätztem Zink auf 100° C. zu Kakodylen der aromatischen Reihe.

$R_2As-AsR_2$

1. Diphenylarsin, Krystalle 1. La Coste Ann. 201, 222.

$(C_6H_5)_2As-As(C_6H_5)_2$

135° C.* Schmp. 154° C. *Schulte Ber. 15, 1955.

2. Dibenzylarsin, nicht rein erhältlich 2. Paetow Ann. 233, 86.

$(C_6H_5CH_2)_2As-As(CH_2C_6H_5)_2$.

Das diesen Verbindungen entsprechende Nitroprodukt lässt sich durch Behandeln von $(RNO_2)_2AsOOH$ mit H_3PO_3 in Eisessiglösung erhalten, indem man das abgeschiedene Produkt von Zeit zu Zeit durch Filtrieren abtrennt; lässt man die Reduktion weitergehen bis sich die Nitroverbindung wieder gelöst hat, so resultiert die entsprechende Amidoverbindung:

$(RNO_2)_2As-As(RNO_2)_2$.

Tetranitrotetraphenyldiarsin, Blätter Weber I.-D. R. 1893.

$(C_6H_4NO_2)_2As-As(C_6H_4NO_2)_2$

Schmp. 200° C.

Michaelis und Weber I.-D. R. 1893.

$(R NH_2)_2 As — As (R NH_2)_2$.

Tetraamidotetraphenyldiarsin Schmp. 100° C. Krystalle $(C_6 H_4 NH_2)_2 As — As (C_6 H_4 NH_2)_2$ C.

Durch Addition von $Cl_2 Br_2$ zu den Verbindungen $R_2 As Hal.$ gelangt man zu Substanzen mit drei Halogenatomen.

$R_2 As Cl_3$.

1. La Coste Ann. 201, 233. 1. Diphenylarsentrichlorid, Tafeln $(C_6 H_5)_2 As Cl_3$ Schmp. 174° C.

2. La Coste Ann. 208, 20. 2. p-Ditolylarsentrichlorid, Krystallmasse $(C_6 H_4 CH_3)_2 As Cl_3$.

3. Paetow Ann. 233, 62. 3. Dibenzylarsentrichlorid, nicht isolierbar $(C_6 H_5 CH_2)_3 As Cl_3$.

4. Predari I.-D. R. 1893. 4. Phenyl-p-tolylarsentrichlorid, Krystallmasse $C_6 H_5 . C_6 H_4 CH_3 As Cl_3$.

$(R NO_2)_2 As Cl_3$.

Weber I.-D. R. 1893. Dinitrodiphenylarsentrichlorid $(C_6 H_4 NO_2)_2 As Cl_3$ in Lösung bekannt.

$(R NO_2)_2 As Br_3$.

Weber I.-D. R. 1893. Dinitrodiphenylarsentribromid $(C_6 H_4 NO_2)_2 As Br_3$ in Lösung bekannt.

$R_2 As Cl Br_2$.

La Coste Ann. 201, 22 7. Diphenylarsenchlorobromid, rote Krystallmasse $(C_6 H_5)_2 As Cl Br_2$.

Ersatz des Halogens der sekundären Halogenarsine durch OH führt zu Säuren durch $^1/_2$ O zu Oxyden. Die sekundären trihalogenierten Arsine liefern durch Abspaltung von $H_2 O$ aus den drei Hydroxyl-Gruppen Arsinsäuren.

$(RCOOH)_2AsOH$ — Michaelis und

Dibenzarsenige Säure $(C_6H_4COOH)_2AsOH$ — La Coste Ann. 208, 32.
Krystallpulver aus $(C_6H_4COOH)_2AsJ$ mit Na_2CO_3 und Neutralisation mit HCl.

$(RNO_2)_2AsOH$.

Dinitrodiphenylarsenige Säure, Nadeln $(C_6H_4NO_2)_2AsOH$ Schmp. 149° C., aus $(RNO_2)_2AsCl$ mit KOH und Neutralisation mit HCl. — Weber I.-D. R. 1893.

Aus den Chloriden mit Kalilauge:

$R_2As—O—AsR_2$.

1. Diphenylarsenoxyd, Warzen $((C_6H_5)_2As)_2O$ Schmp. 91—92° C. — 1. La Coste Ann. 201, 230.
2. p-Ditolylarsenoxyd, Nadeln $((C_6H_4CH_3)_2As)_2O$ Schmp. 98° C. — 2. La Coste Ann. 208, 20.
3. Phenyl-p-tolylarsenoxyd, Syrup $(C_6H_5.C_6H_4CH_3As)_2O$. — 3. Predari I.-D. R. 1893.

Durch Addition von Cl zu den vorigen

$$\begin{matrix} R_2As—O—AsR_2 \\ \| \qquad\quad \| \\ Cl_2 \qquad Cl_2 \end{matrix}$$

1. Diphenylarsenoxychlorid $((C_6H_5Cl)_2As)_2O$ Schmp. 117° C. — 1. La Coste Ann. 201, 230.
2. Phenyl-p-tolylarsenoxychlorid, Nadeln $((C_6H_5C_6H_4CH_3Cl)_2As)_2O$. — 2. Predari I.-D. R. 1893.

Durch Zuleiten von Chlor zu den unter Wasser suspendierten sekundären Chlorarsinen erhält man:

R_2AsOOH

1. Diphenylarsinsäure $(C_6H_5)_2AsOOH$ Nadeln. Salze: Na Ba Cu. Ob. Schmp. 174° C. — 1. La Coste Ann. 201, 231.

Michaelis und 2. La Coste Ann. 208, 20.

2. p-Ditolylarsinsäure $(C_6H_4CH_3)_2AsOOH$
Krystalle. Salze: Ag. Schmp. 167° C.

3. Paetow Ann. 233, 83.

3. Dibenzylarsinsäure $(C_6H_5CH_2)_2AsOOH$
Blättchen. Salze: Ba Ca Mg. Schmp. 210° C.

4. Predari I.-D. R. 1893.

4. Phenyl-p-tolylarsinsäure
$C_6H_5C_6H_4CH_3AsOOH$
Nadeln. Salze: Ag. NH_4. Schmp. 158—60° C.

Aus den entsprechenden Säuren mit verzweigten aromatischen Radikalen mit $KMnO_4$:

$(RCOOH)_2AsOOH$.

La Coste Ann. 208, 22—24.

Dibenzarsinsäure $(C_6H_4COOH)_2AsOOH$
Blättchen, schmilzt nicht.

Salze, Gemenge von sauren und neutralen, Ag Ba Cu.

Durch Erhitzen von R_2AsOOH mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure:

$(RNO_2)_2AsOOH$.

Weber I.-D. R. 1893.

Dinitrodiphenylarsinsäure $(C_6H_4NO_2)_2AsOOH$
Prismen. Salze: neutr. Ba Ca Ag, ½ sauer Cu Fe.
Schmp. 256° C.

Die dieser Nitroverbindung entsprechende Amidosäure konnte analysenrein nicht erhalten werden. Dagegen erhält man aus dem salzsauren Tetraamidotetraphenylarsenmonosulfid, je nachdem man mit überschüssigem Bromwasser kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt oder längere Zeit kocht, Brom substituierte Diamidodialkylsäuren.

$(R Br_2 NH_2)_2 As OOH$. Michaelis und

Tetrabromdiamidodiphenylarsinsäure Weber
$(C_6 H_2 Br_2 NH_2)_2 As OOH$ Schmp. 187° C. I.-D. R. 1893.

$(R Br_3 NH_2)_2 As OOH$.

Hexabromdiamidodiphenylarsinsäure Weber
$(C_6 H Br_3 NH_2)_2 As OOH$ Schmp. 287° C. I.-D. R. 1893.

Kocht man die Lösung einer Dialkylarsinsäure in verd. Lösungen von anorganischen Säuren, so erhält man bisweilen Derivate einer Orthoarsensäure, in der das Sauerstoffatom durch zwei aromatische Reste, ein Hydroxyl durch einen Säurerest vertreten ist.

$R_2 As(OH)_2 Cl$.

Dibenzarsendihydroxychlorid, Nadeln Paetow
$(C_6 H_5 CH_2)_2 As(OH)_2 Cl$ Schmp. 128° C. Ann. 233, 89.

$R_2 As(OH)_2 Br$.

Dibenzarsendihydroxybromid, Prismen Paetow
$(C_6 H_5 CH_2)_2 As(OH)_2 Br$. Ann. 233, 89.

$R_2 As(OH)_2 NO_3$.

Dibenzarsendihydroxynitrat, Nadeln Paetow
$(C_6 H_5 CH_2)_2 As(OH)_2 NO_3$ Schmp. 128—29° C. Ann. 233, 89.

Trägt man eine sekundäre Arsinsäure in eine kalte Mischung von konz. Schwefel- und Salpetersäure, so wird die Hydroxylgruppe der Dialkylarsensäure durch NO_3 vertreten.

$R_2 As O NO_3$.

Diphenylarsensäurenitrat, Nadeln Weber
$(C_6 H_5)_2 As O NO_3$ Schmp. 125° C. I.-D. R. 1893.

Michaelis und

Ebenso lässt sich die OH-Gruppe dieser Säuren durch HS ersetzen, wenn man in die alkalische Lösung der Säure H_2S einleitet.

$$R_2AsOSH.$$

Paetow Ann. 233, 91.

Dibenzylarsenoxysulfhydrat, Blättchen $(C_6H_5CH_2)_2AsOSH$ Schmp. 198—99° C.

$(R_2As)_2O$ liefert beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung das entsprechende Sulfid.

$$R_2As—S—AsR_2.$$

1. Weber I.-D. R. 1893.

1. Diphenylarsensulfid, Nadeln $((C_6H_5)_2As)_2S$ Schmp. 67° C.

2. Predari I.-D. R. 1893.

2. Phenyl-p-tolylarsensulfid, Öl $(C_6H_5C_6H_4CH_3As)_2S$.

Die entsprechende Nitroverbindung entsteht beim Kochen von $(NO_2R)_2As$ mit S in Benzollösung $(NO_2R)_2As$.

$$(RNO_2)_2As—S—As(RNO_2)_2$$

Weber I.-D. R. 1893.

Tetranitrotetraphenylarsensulfid, Nadeln $((C_6H_4NO_2)_2As)_2S$ Schmp. 156° C.

Durch Kochen des Amidodiarsins mit Schwefel in Eisessiglösung gelangt man zu

$$(RNH_2)_2As—S—As(RNH_2)_2.$$

Weber I.-D. R. 1893.

Tetraamidotetraphenylarsensulfid amorph. $((C_6H_4NH_2)_2As)_2S$ Schmp. 110° C.

Körper von der Formel $R_2AsSSAsR_2$ entstehen beim Einleiten von H_2S in die ammoniakalische Lösung der Säure und Übersättigen mit HCl.

$R_2AsS—S—AsR_2$. Michaelis und

Tetraphenyldiarsindisulfid, Blätter Weber
$((C_6H_5)_2AsS)_2$ Schmp. 110° C. I.-D. R. 1893.

Die dieser Säure entsprechende Nitroverbindung aus der Nitrosäure mit H_2S.

$(RNO_2)_2AsS—SAs(RNO_2)_2$.

Tetranitrotetraphenyldiarsendisulfid Weber
gelbe Nadeln $([C_6H_4NO_2]_2AsS)_2$ I.-D. R. 1893.
Schmp. 141° C.

Mit überschüssigem Schwefel in Benzollösung erhält man beim Kochen aus $([NO_2R]_2AsS)_2$ die Verbindung:

$(RNO_2)_2AsS—S—SAs(RNO_2)_2$.

Tetraphenyltetranitrodiarsintrisulfid, amorph Weber
$([C_6H_4NO_2]_2AsS)_2S$ Schmp. 69° C. I.-D. R. 1893.

Für die Reihe der primären aromatischen Arsine dient als Ausgangsprodukt das Monophenylarsenchlorür.

Ebenso wie das sekundäre Chlorarsin unter Abspaltung eines Alkylchlorids aus dem Dichlorid der tertiären Arsine beim Erhitzen entsteht, ebenso spaltet sich beim Erhitzen der Trichloride von sekundären Arsinen auf 200° C. Alkylchlorid ab und es resultiert primäres Chlorarsin.

$$R_2AsCl_2 = RAsCl_2 + RCl.$$

Auch aus aromatischen Quecksilberverbindungen und Arsentrichlorid ist es erhältlich.

$$3\,R_2Hg + 6\,AsCl_3 = 6\,RAsCl_2 + 3\,HgCl_2.$$

Michaelis und

Mit weit besserer Ausbeute erhält man dasselbe aus tertiären aromatischen Arsinen beim Erhitzen mit der 4—5fachen Menge Arsentrichlorid im Druckrohr auf eine dem Siedepunkte des entstehenden Chlorürs naheliegende Temperatur.

$$R_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,R\,AsCl_2.$$

Von primären Chlorarsinen sind bekannt:

$R\,AsCl_2$.

1. La Coste Ann. 201, 197.

1. Monophenylarsenchlorür $C_6H_5AsCl_2$
Sdp. 252—55° C., b. 40 mm 148—49° C.

2. La Coste Ann. 201, 248. Klatt I.-D. R. 1893.

2. Mono-o-Tolylarsenchlorür $C_6H_4CH_3AsCl_2$
Sdp. 264° C.

3. Eisenlohr I.-D. R. 1893.

3. Mono-m-Tolylarsenchlorür $C_6H_4CH_3AsCl_2$
Sdp. 270° C.

4. La Coste Ann. 201, 248. Klatt I.-D. R. 1893. Ziegler I.-D. R. 1895.

4. Mono-p-Tolylarsenchlorür $C_6H_4CH_3AsCl_2$
Schmp. 31° C., Sdp. 267° C.

5. Paetow Ann. 233, 92.

5. Benzylarsenchlorür $C_6H_5CH_2AsCl_2$
Sdp. b. 50 mm 175° C.

6. Seemann I.-D. R. 1892.

6. m-Xylylarsenchlorür $(C_6H_3(CH_3)_2)_1AsCl_2$
Sdp. 278° C.

7. Pasel I.-D. R. 1892.

7. p-Xylylarsenchlorür $C_6H_3(CH_3)_2AsCl_2$
Nadeln Schmp. 63° C.

8. Büschler I.-D. R. 1893. Kelbe B. 11, 1469.

8. α-Napthylarsenchlorür $(C_{10}H_7)AsCl_2$
Nadeln Schmp. 63° C.

9. Büschler I.-D. R. 1893.

9. β-Napthylarsenchlorür $C_{10}H_7AsCl_2$
Nadeln Schmp. 69° C.

10. Weitz B. 20, 51. Hilbenz I.-D. R. 1895.

10. Anisylarsenchlorür $C_6H_4OCH_3AsCl_2$
Sdp. b. 117 mm 230° C.,
10—12 mm 145—50° C.

11. Phenetylarsenchlorür $C_6H_4OC_2H_5AsCl_2$ — Michaelis und 11. Hilbenz I.-D. R. 1895.
Sdp. b. 28 mm 198° C.
Aus $RCOOHAsJ_2$ mit AgCl bei 100° C. oder $RCOOHAsO(OH)_2$ mit PCl_3 resultiert $RCOOHAsCl_2$.

Benzarsenchlorür $C_6H_4COOHAsCl_2$, Nadeln — La Coste Ann. 208, 17.
Schmp. 157—58° C.
Einleiten von Chlor in eine Lösung von RNO_2As-$AsRNO_2$ in $CHCl_3$ und Kochen mit einem Überschuss des Arsins giebt RNO_2AsCl_2.

Nitrophenylarsenchlorür $C_6H_4NO_2AsCl_2$ — Loesner Ber. 27, 269.
Schmp. 46—47° C.
Durch Erhitzen des Oxydes mit HCl

$$C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}AsCl_2.$$

1. salzs. Dimethylanilinarsenchlorür, Nadeln $HCl(CH_3)_2NC_6H_4AsCl_2$ Schmp. 116° C. — 1.
2. salzs. Diäthylanilinarsenchlorür, Nadeln $HCl(C_2H_5)_2NC_6H_4AsCl_2$ Schmp. 139° C. — 2. } Rabinerson Ann. 270, 143—146.
Aus RAsO mit HBr
$RAsBr_2$.

1. Phenylarsenbromür $C_6H_5AsBr_2$ — 1. La Coste Ann. 201, 203.
Sdp. 285° C.
2. p-Xylylarsenbromür $C_6H_3(CH_3)_2AsBr_2$ — 2. Pasel I.-D. R. 1895.
Schmp. 47° C.
3. Anisylarsenbromür, Harz — 3.
$C_6H_4OCH_3AsBr_2$.
4. Phenetylarsenbromür, Harz — 4. } Hilbenz I.-D. R. 1895.
$C_6H_4OC_2H_5AsBr_2$.

Michaelis und

Aus $RNO_2As=AsRNO_2$ wie Chlorür mit Br.

RNO_2AsBr_2.

1. Loesner Ber. 27, 269.

1. Nitrophenylarsenbromür $C_6H_4NO_2AsBr_2$ farblose Krystalle.

2. Ziegler I.-D. R. 1895.

2. p-Nitrotolylarsenbromür $C_6H_3(CH_3)_2NO_2AsBr_2$ Schmp. üb. 260° C. Durch Erhitzen des Oxydes mit HBr

$$RN\begin{matrix}R\\R\end{matrix}AsBr_2.$$

bromw. Dimethylanilinarsenbromür $(CH_3)_2NC_6H_4AsBr_2$ Schmp. 118—20° C. Durch Behandeln von $RAsO(OH)_2$ mit HJ erhält man:

$RAsJ_2$.

1. 2. La Coste A. 208, 13.

1. Phenylarsenjodür $C_6H_5AsJ_2$ braunrote ölige Flüssigkeit.

2. Tolylarsenjodür $C_6H_4CH_3AsJ_2$ ölige Flüssigkeit.

3. Pasel I.-D. R. 1895.

3. p-Xylylarsenjodür $C_6H_3(CH_3)_2AsJ_2$ Krystallmasse, Schmp. 45° C.

$RCOOHAsJ_2$.

La Coste Ann. 208, 13.

Benzarsenjodür, krystall. Masse $C_6H_4COOHAsJ_2$ Schmp. 156° C.

$$RN\begin{matrix}R\\R\end{matrix}AsJ_2.$$

Rabinerson Ann. 270, 143.

Jodwasserst. Dimethylanilinarsenjodür nicht rein, $HJ(CH_3)_2NC_6H_4AsJ_2$.

Durch Reduktion der primären Chlorarsine mit nascierendem Wasserstoff oder der

diesen entsprechenden Oxyde mit H_3PO_3 gelangt man zu Arsenoverbindungen. Michaelis und

$$RAs = AsR.$$

1. Arsenobenzol $C_6H_2As = AsC_6H_5$, Nadeln Schmp. 196° C. — 1. Schulte Ber. 14, 913.
2. m-Arsenotoluol Krystalle $C_6H_4CH_3As = AsC_6H_4CH_3$ Schmp 106° C. — 2. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
3. m-Arsenoxylol, Krystalle $C_6H_3(CH_3)_2As = AsC_6H_5(CH_3)_2$ Schmp 188° C. — 3. Seemann I.-D. R. 1892.
4. p-Arsenoxylol, Krystalle $C_6H_3(CH_3)_2As = AsC_6H_3(CH_3)_2$ Schmp. 208° C. — 4. Pasel I.-D. R. 1895.
5. α-Arsenonaphtalin $C_{10}H_7As = AsC_{10}H_7$ Nadeln, Schmp. 221° C. — 5. Schulte Ber. 15, 1594.
6. β-Arsenonaphtalin $C_{10}H_7As = AsC_{10}H_7$ Nadeln, Schmp. 234° C. — 6. Büschler I.-D. R. 1893.
7. Arsenoanisol $C_6H_4OCH_3As=AsC_6H_4OCH_3$ Schmp. 200° C.
8. Arsenophenetol $C_6H_4OC_2H_5As = AsC_6H_4OC_2H_5$ Schmp. 99° C. — 7. 8. Hilbenz I.-D. R. 1895.

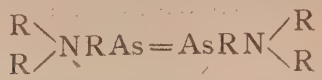
Durch Nitrieren der vorigen Verbindungen:

$$NO_2RAs = AsRNO_2.$$

1. Dinitroarsenobenzol amorph. verpufft $C_6H_4NO_2As = AsC_6H_4NO_2$. — 1. Loesner Ber. 27, 268.
2. Dinitroarsenotoluol $C_6H_3CH_3NO_2As$ zersetzt sich b. 165° C. $C_6H_3CH_3NO_2\overset{\|}{As}$. — 2. Ziegler I.-D. R. 1895.
3. p-Dinitroarsenoxylol $C_6H_2(CH_3)_2NO_2As$ amorph. Schmp. 165° C $C_6H_2(CH_3)_2NO_2\overset{\|}{As}$. — 3. Pasel I.-D. R. 1895.

Michaelis und

Aus dem Chlorid durch Reduktion:



1. Rabinerson Ann. 270, 145—47.

1. Arsenodimethylanilin $(CH_3)_2NC_6H_4As$
Pulver Schmp. 202° C. $(CH_3)_2NC_6H_4As$.

2. Arsenodiäthylanilin $(C_2H_5)_2NC_6H_4As$
Pulver Schmp. 180° C. $(C_2H_5)_2NC_6H_4As$.

Durch Zusatz einer alkohol. Jodlösung zu $RAs=AsR$ erhält man Verbindungen:

$$\begin{matrix} RAs-AsR \\ J \quad J \end{matrix}$$

1. Schulte Ber. 14, 913.

1. Jodarsenobenzol $C_6H_5JAs-AsC_6H_5J$
zerfliessliche gelbe Nadeln.

2. Seemann I.-D. R. 1892.

2. Jodarsenoxylol, Krusten
$C_6H_2(CH_3)_2As-AsC_6H_3(CH_3)_2$
J J
Schmp. 89° C.

3. Pasel I.-D. R. 1895.

3. p-Jodarsenoxylol, Krystalle
$C_6H_3(CH_3)_2As-AsC_6H_3(CH_3)_2$
J J
Schmp. 97° C.

Addition von Halogen an primäre Chlorarsine führt zu Tetrahalogeniden:

$RAsCl_4$.

1. La Coste Ann. 201, 249.

1. Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5AsCl_4$
Schmp. 45° C.

2. o-Tolylarsentetrachlorid, Syrup
$C_6H_4CH_3AsCl_4$.

3. Eisenlohr I.-D. R. 1893.

3. m-Tolylarsentetrachlorid $C_6H_4CH_3AsCl_4$
Krystallmasse, Schmp. 38° C.

4. p-Tolylarsentetrachlorid $C_6H_4CH_3AsCl_4$ Krystallmasse. — Michaelis und 4. La Coste Ann. 201. 249.

5. m-Xylylarsentetrachlorid $C_6H_3(CH_3)_2As_2Cl_4$ Krystallmasse. — 5. Seemann I.-D. R. 1892.

6. p-Xylylarsentetrachlorid $C_6H_3(CH_3)_2AsCl_4$ Krystallmasse. — 6. Pasel I.-D. R. 1895.

7. β-Napthylarsentetrachlorid $C_{10}H_7AsCl_4$ roter Syrup — 7. Büschler I.-D. R. 1895.

8. Anisylarsentetrachlorid $C_6H_4OCH_3AsCl_4$ Flüssigkeit.

9. Phenetylarsentetrachlorid rote Krystallmasse, $C_6H_4OC_2H_5AsCl_4$ — 8. 9. Hilbenz I.-D. R. 1895.

Aus den Nitroarsenverbindungen durch Einleiten von Chlorgas in die Chloroformlösung:

$$RNO_2AsCl_4.$$

Nitrophenylarsentetrachlorid $C_6H_4NO_2AsCl_4$ hygroskop. Nadeln. — Loesner Ber. 27. 269.

Aus den Chloriden entstehen beim Behandeln mit Natriumkarbonat die Oxyde. Sind in das mit dem Arsen verbundene aromatische Radikal elektronegative Gruppen eingetreten, so findet direkt Substitution von Halogen durch OH statt, ohne Abspaltung von Wasser.

$$RAs=O.$$

1. Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO Drusen Schmp. 119—20° C. — 1. La Coste Ann. 201, 252.

Michaelis und 2. La Coste Ann. 201, 252.
2. o-Tolylarsenoxyd $C_6H_4CH_3AsO$
Krystallpulver Schmp. 145—46° C.

3. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
3. m-Tolylarsenoxyd $C_6H_4CH_3AsO$
schmierige Masse.

4. La Coste Ann. 201, 252.
4. p-Tolylarsenoxyd $C_6H_4CH_3AsO$
Krystallpulver, Schmp. 156° C.

5. Seemann I.-D. R. 1892.
5. m-Xylylarsenoxyd $C_6H_3(CH_3)_2AsO$
Krystallpulver, Schmp. 220° C.

6. Pasel I.-D. R. 1895.
6. p-Xylylarsenoxyd $C_6H_3(CH_3)_2AsO$
amorph, Schmp. 165° C.

7. Schulte Ber. 15, 1954.
7. α-Napthylarsenoxyd $C_{10}H_7AsO$
Schmp. 245° C.

8. Büschler I.-D. R. 1893.
8. β-Napthylarsenoxyd $C_{10}H_7AsO$
Schmp. 270° C.

9. Hilbenz I.-D. R. 1895.
9. Phenetylarsenoxyd $C_6H_4OC_2H_5AsO$
Schmp. 105° C.

$COOHRAs(OH)_2$

La Coste Ann. 208, 38.
Benzarsenige Säure $C_6H_4COOHAs(OH)_2$
Nadeln, Salze $^2/_3$ bas. CuAg schmilzt nicht, verliert bei 160° Wasser und giebt

$COOHRAsO$

La Coste Ann. 208.
Benzarsenoxyd $C_6H_4COOHAsO$
schmilzt nicht.

NO_2RAsO

Loesner Ber. 27, 270.
Nitrophenylarsenige Säure $C_6H_4NO_2As(OH)_2$
amorph, verpufft beim Erhitzen.

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!NRAs{=}O$$

1. Rabinerson Ann. 270, 142-46.
1. Dimethylanilinarsenoxyd $(CH_3)_2NC_6H_4AsO$
Krystallpulver, Schmp. 75° C.

2. Diäthylanilinarsenoxyd $(C_2H_5)_2NC_6H_4AsO$ — Michaelis und Rabinerson Ann. 270, 142-46.
Pulver Schmp. 58° C.

Die Oxyde gehen durch Addition von Halogen in Oxyhalogenide über und spalten sich beim Erhitzen in R-Hal. und AsO-Hal.

$RAsOCl_2$

1. Phenylarsenoxychlorid $C_6H_5AsOCl_2$ — 1. La Coste Ann. 201, 199.
Krystallmasse Schmp. 100° C.
2. p-Tolylarsenoxychlorid $C_6H_4CH_3AsOCl_2$ — 2. La Coste Ann. 201, 199.
Krystallmasse Schmp. 69° C.
3. m-Xylylarsenoxychlorid $C_6H_3(CH_3)_2AsOCl_2$ — 3. Seemann I.-D. R. 1892.
Nadeln Schmp. 150° C.
4. p-Xylylarsenoxychlorid $C_6H_3(CH_3)_2AsOCl_2$ — 4. Pasel I.-D. R. 1895.
Nadeln Schmp. 178° C.

$RAsOJ_2$

m-Xylylarsenoxyjodid $C_6H_3(CH_3)_2AsOJ_2$ — Seemann I.-D. R. 1892.
Krusten Schmp. 84° C.

Aus den Tetra- resp. Oxyhalogeniden der primären Arsine erhält man durch Behandeln mit Wasser die entsprechenden Säuren:

$RAsO(OH)_2$

1. Phenylarsensäure $C_6H_5AsO(OH)_2$ — 1. La Coste Ann. 201, 204.
Säulen erweichen b. 158° C.
Salze: neutr. Ag Pb, sauer K Ba Ca.
2. o-Tolylarsinsäure $C_6H_4CH_3AsO(OH)_2$ — 2. La Coste Ann. 201, 256.
Nadeln Schmp. 159—60° C.
3. m-Tolylarsinsäure $C_6H_4CH_3AsO(OH)_2$ — 3. Eisenlohr I.-D. R. 1893.
Nadeln Schmp. 150° C.
Salze: neutr. Ag Cu Ka, sauer NH_4.

Michaelis und
4. La Coste
Ann. 201, 256.
Ziegler
I.-D. R. 1895.

4. p-Tolylarsinsäure $C_6H_4CH_3AsO(OH)_2$
Nadeln, zersetzt sich über 300° C.
Salze: neutr. AgCuKPb, sauer AgCuBaK.

5. Seemann
I.-D. R. 1892.

5. m-Xylylarsensäure $C_6H_3(CH_3)_2AsO(OH)_2$
Schmp. 190° C.
Salze: neutr. AgCuPbCoFe, sauer NH_4.

6. Pasel
I.-D. R. 1895.

6. p-Xylylarsensäure $C_6H_3(CH_3)_2AsO(OH)_2$
Rhomben, Schmp. 223° C.
Salze neutr. AgCuPbFe.

7. Kelbe
Ber. 11, 1503.

7. α-Napthylarsensäure $C_{10}H_7AsO(OH)_2$
Nadeln, Schmp. 197° C.

8. Büschler
I.-D. R. 1893.

8. β-Napthylarsensäure $C_{10}H_7AsO(OH)_2$
Nadeln, Schmp. 155° C.

9. Weitz
Ber. 20, 51.
Hilbenz
I.-D. R. 1895.

9. Anisylarsinsäure $C_6H_4OCH_3AsO(OH)_2$
Krystallkrusten (H) 176° C.
Schmp. 159—60° C.

10. Hilbenz
I.-D. R. 1895.

10. Phenetylarsinsäure
$C_6H_4OC_2H_5AsO(OH)_5$ Schmp. 209—10° C.
Salze: neutr. AgCuCa, sauer NH_4.

$COOHRAsO(OH)_2$.

Durch Oxydation von Säuren mit verzweigten aromatischen Radikalen mit Permanganat in alkalischer Lösung:

1. Eisenlohr
I.-D. R. 1893.

1. m-Benzarsinsäure $C_6H_4COOHAsO(OH)_2$
Blättchen schmilzt nicht.
Salze: $^2/_3$ sauer Ka, $^1/_3$ sauer AgCa.

2. La Coste
Ann. 208, 5-12.

2. p-Benzarsinsäure $C_6H_4COOHAsO(OH)_2$
Nadeln, schmilzt nicht.
Salze: $^2/_3$ sauer Ka, $^1/_3$ sauer AgCa.

3. m-Toluarsinsäure $C_6H_3CH_3COOHAsO(OH)_2$ — Michaelis und 3. Seemann I.-D. R. 1892.
Krystallkrusten, zersetzlich üb. 300° C.

4. p-Toluarsinsäure $C_6H_3CH_3COOHAsO(OH)_2$ — 4. Pasel I.-D. R. 1895.
Krystalle, Salze $^1/_3$ sauer Ag. Schmp. 208° C.

$(COOH)_2RAsO(OH)_2$.

Pthaloarsinsäure $C_6H_4(COOH)_2AsO(OH)_2$ — Seemann I.-D. R. 1892.
Krusten, schmilzt nicht.

Durch Nitrierung der vorstehenden Säuren mit einem Gemisch von konz. Salpeter- und Schwefelsäure beim Erwärmen oder mit 100% Salpetersäure gelangt man zu Nitrosäuren:

$NO_2RAsO(OH)_2$.

1. Nitrophenylarsinsäure $C_6H_4NO_2AsO(OH)_2$ — 1. α) Loesner Ber. 27, 267.
in zwei Modifikationen bekannt:
α. schmilzt nicht, zersetzt sich bei 230° C.
β. „ „ verpufft bei 280° C. — β) Weber I.-D. R. 1893.
Salze: sauer u. neutr. NH_4KNa,
sauer BaCa, neutr. CuAg.

2. p-Nitrotolylarsensäure, Nadeln — 2. Ziegler I.-D. R. 1895.
$C_6H_3CH_3NO_2As(OH)_2$ Schmp. üb. 300° C.
Salze: neutr. BaCa.Cu.Co.Ag.

3. m-Nitroxylylarsensäure, Nadeln — 3. Seemann I.-D. R. 1892.
$C_6H_2(CH_3)_2NO_2AsO(OH)_2$ Schmp. 207° C.

4. p-Nitroxylylarsensäure — 4. Pasel I.-D. R. 1895.
$C_6H_2(CH_3)_2NO_2AsO(OH)_2$ Schmp. 205° C.

Oxydation von Nitrosäuren mit verzweigten aromatischen Radikalen mit alkalischem Permanganat liefert:

Michaelis und Ziegler I.-D. R. 1895.

$NO_2RCOOHAsO(OH)_2$.

Nitrobenzarsinsäure, Nadeln $C_6H_3NO_2COOHAsO(OH)_2$ schmilzt üb. 300° C.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure führt zu Amidosäuren:

$NH_2RAsO(OH)_2$.

Loesner I.-D. R. 1893.

Amidophenylarsinsäure $C_6H_4NH_2AsO(OH)_2$ Krystalle.

Erhitzen der Säuren führt in vielen Fällen zu Arsinoverbindungen:

$RAsO_2$.

1. La Coste Ann. 201, 208.

1. Arsinobenzol $C_6H_5AsO_2$ gelbes Pulver, zersetzt sich.

2. La Coste Ann. 201, 257.

2. o-Arsinotoluol $C_6H_4CH_3AsO_2$ Pulver, schmilzt nicht.

3. La Coste Ann. 201, 257.

3. p-Arsinotoluol $C_6H_4CH_3AsO_2$ schmilzt nicht.

4. Weitz Ber. 20, 52.

4. Arsinoanisyl $C_6H_4OCH_3AsO_2$ Pulver.

$COOHRAsO_2$.

1. Eisenlohr I.-D. R. 1893.

1. m-Arsinobenzoësäure $C_6H_4COOHAsO_2$ gelbes Pulver, schmilzt nicht.

2. La Coste Ann. 208, 5.

2. p-Arsinobenzoësäure $C_6H_4COOHAsO_2$ Krystalle, schmilzt nicht.

NO_2RAsO_2.

1. Loesner Ber. 27. 266.

1. Nitroarsinobenzol $C_6H_4NO_2AsO_2$ zersetzt sich üb. 300° C.

2. Ziegler I.-D. R. 1895.

2. p-Nitroarsinotoluol $C_6H_3CH_3NO_2AsO_2$ nicht rein erhältlich.

Sulfide der primären Arsine werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von primären Arsendichloriden oder -oxyden erhalten. Michaelis und

$RAsS$.

1. Phenylarsensulfid C_6H_5AsS Nadeln, Schmp. 152° C. — 1. Schulte Ber. 15, 1957.
2. m-Xylylarsensulfid $C_6H_3(CH_3)_2AsS$ Schmp. 133° C. — 2. Seemann I.-D. R. 1892.
3. p-Xylylarsensulfid $C_6H_3(CH_3)_2AsS$ Nadeln, Schmp. 188° C. — 3. Pasel I.-D. R. 1895.

$RN\begin{cases} R \\ RAsS. \end{cases}$

1. Dimethylanilinarsensulfid, Nadeln $(CH_3)_2NC_6H_4AsS$ Schmp. 187° C.
2. Diäthylanilinarsensulfid $(CH_3)_2NC_6H_4AsS$ Nadeln, Schmp. 155° C.

1. 2. Rabinerson Ann. 143-47.

NO_2RAsS.

p-Nitrotolylarsensulfid $C_6H_3CH_3NO_2AsS$ Nadeln, Schmp. 141—42° C. — Ziegler I.-D. R. 1895.

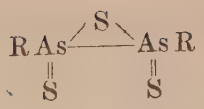
NH_2RAsS.

Amidophenylarsensulfid $C_6H_4ONH_2AsS$ amorph, Schmp. 188° C. — Loesner Ber. 27, 271.

Durch Behandeln von $NO_2C_6H_4AsO(OH)_2$ in ammoniakalischer Lösung mit H_2S.

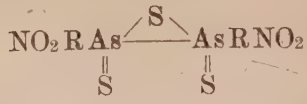
Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung der Säure oder die wässerige Lösung der Nitrosäure erhält man Sesquisulfide:

Michaelis und



Schulte
Ber. 15, 1958.

Phenylarsensesquisulfid $(C_6H_5As)_2S_3$
Krystalle, Schmp. 80° C.



Loesner
Ber. 27, 270.

Nitrophenylarsensesquisulfid $(C_6H_4NO_2As)_2S_3$
Krystalle, Schmp. 119° C.

Durch Kochen des Sesquisulfides mit Na_2S:

$$RAsS(SH)_2.$$

Schulte
Ber. 15, 1960.

Dinatriumphenylsulfarseniat $C_6H_5AsS(SNa)_2$

$$RNH_2AsS(SH)_2.$$

Ziegler
I.-D. R. 1895.

p-Amidotolylsulfarsinsäure, amorph
$C_6H_4NH_2AsS(SH)_2$ Schmp. 155° C.

Kochen von in Wasser suspendierten Arsenoverbindungen mit Schwefel giebt:

$$RAsS_2.$$

Pasel
I.-D. R. 1895.

p-Xylylarsendisulfid $C_6H_3(CH_3)_2AsS_2$
Schmp. 95° C.

$$NO_2RAsS_2.$$

Loesner
Ber. 27, 270.

Nitrophenylarsendisulfid $C_6H_4NO_2AsS_2$
amorph, Schmp. 80° C.

Es erübrigt nun noch diejenigen Fälle, in denen aromatische Radikale nicht direkt, sondern mit Hülfe von Sauerstoff oder Stickstoff an Arsen gebunden sind, aufzuführen. Bisher wurden nur Substanzen der zweiten

Kategorie in der aromatischen Reihe erhalten und von Anschütz und Weyer beschrieben. Michaelis und Ann. 233, 279—297.

Es sind folgende:

Hergestellt durch Eintragen des Amins in überschüssiges Arsentrichlorid in ätherischer Lösung sind:

$$RHN—AsHal_2.$$

1. Arsenanilidodichlorid $C_6H_5HNAsCl_2$
   Krystallpulver, Schmp. 87—88° C.
2. Arsenanilidodibromid $C_6H_5HNAsBr_2$
   Krystalle, Schmp. 111—13° C.

Durch Behandeln der vorigen Verbindungen mit Natriumalkoholat:

$$RHNAs(OR)_2.$$

1. Arsenanilidodimethylester
   $C_6H_5HNAs(OCH_3)_2$
   Sdp. b. 12 mm 55° C.
2. Arsenanilidodiäthylester
   $C_6H_5HNAs(OC_2H_5)_2$
   Sdp. b. 12 mm 78° C.

Lässt man eine ätherische Lösung von $AsHal_3$ zu überschüssigem aromatischen Amin fliessen, so erhält man

$$(RHN)_2AsCl.$$

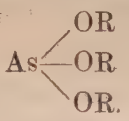
1. Arsendianilidomonochlorid
   Krystallkrusten $(C_6H_5HN)_2AsCl$
   Schmp. 127—28° C.
2. Arsendianilidobromid $(C_6H_5HN)_2AsBr$
   zersetzt sich b. 170—80° C.

Die vorliegende Arbeit nun, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis unternahm, bezweckt, klarzustellen, wèlches Mass der Valenz das Arsen zeigt, wenn aromatische Radikale statt direkt vermittelst Sauerstoff an dasselbe gebunden werden. Zu diesem Zwecke wurden die Ester der arsenigen, phenylarsenigen, diphenylarsenigen und Diphenyl-Arsensäure sowie Derivate dieser Substanzen untersucht, um zugleich nachweisen zu können, welche Änderungen im Valenzverhältnisse hervortreten, wenn das Alkyl zum Teil durch Sauerstoff an Arsen gekettet ist.

Des weiteren habe ich die Einwirkung von Chlorarsinen auf Ammoniak und Amine untersucht; einmal in der Absicht, die geringe Zahl der bisher gekannten derartigen Verbindungen zu vergrössern, andererseits um festzustellen, ob das Arsen sich mit Stickstoff zu ebenso stabilen Verbindungen vereinigen werde, wie solche in der Phosphorreihe gekannt sind.

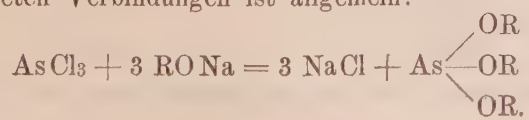
I.

Aromatische Arsenigsäureester.

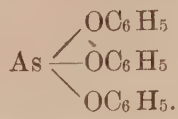


Während das Arsentrichlorid, wie Kraffts konstatiert hat, auf die Alkohole unter keinen Bedingungen mehr einwirkt, ergaben die von mir ausgeführten Versuche, dass es fähig ist den Hydroxylwasserstoff der Phenole so zu ersetzen, dass das Phenoxyl sich mit dem Arsen verbindet, während Chlorwasserstoff entweicht. Obwohl es somit möglich, auf die bequeme Weise des Erhitzens von Arsentrichlorid und Phenolen zu aromatischen Arsenigsäureestern zu gelangen, so leidet doch diese Methode an dem Übelstand, dass es so schwer fällt, vollkommen von Arsenchlorür freie Verbindungen zu erhalten. Es wurde deshalb der etwas umständlicheren Methode der Umsetzung von Natriumphenolat resp. Alkoholat mit Arsentrichlorid der Vorzug gegeben. Das zu den Synthesen verwandte Arsenchlorür wurde stets frisch rektificiert und war bei 134° C. siedendes Produkt in Arbeit genommen.

Die Umsetzungsgleichung für die nachstehend verzeichneten Verbindungen ist allgemein:



Triphenylarsenigsäureester.



Die Synthese dieser Verbindung wurde zunächst in der Weise versucht, dass drei Moleküle frisch rektificierten wasserfreien Phenols mit einem Molekül Arsentrichlorid mehrere Stunden hindurch in einem Kolben mit Steigerohr, das durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt war, mehrere Stunden hindurch im Ölbade auf ca. 150° C. erhitzt wurden. Nachdem die Salzsäureentwickelung fast aufgehört hatte, wurde die etwas gelb gefärbte Flüssigkeit der Destillation in luftverdünntem Raum unterworfen. Nachdem der weitaus grösste Teil der angewandten Substanzen unverändert übergegangen war, begann das Thermometer erheblich zu steigen und es ging bei 40 mm Druck gegen 260—65° C. eine geringe Menge einer farblosen, öligen Flüssigkeit über. Dieselbe zeigte eine geringe Chlorreaktion, im übrigen aber die weiter unten beschriebenen Eigenschaften des neutralen Triphenylarsenigsäureesters.

Eine Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,2612 Substanz gaben CO_2 : 0,5782 H_2O : 0,0958.

für: $As(OC_6H_5)_3$

Berechnet:	Gefunden:
C: 61,01 %	C: 60,37 %
H: 4,23 „	H: 4,07 „

Während so nur ein ungenügend reines und quanti-

tativ schlechtes Resultat erzielt wurde, liess die Einwirkung von Natriumphenolat auf Arsentrichlorid ein in jeder Beziehung gutes Resultat zu. Das Phenolat wurde in der Weise erhalten, dass in einem durchaus trocknen Kolben 4,5 drahtförmiges metallisches Natrium mit wasserfreiem Äther übergossen und dann 18,0 absoluten Phenols zugeben wurden. Zunächst wirkte das Phenol energisch ein, so dass der Äther ins Sieden geriet, allmählich minderte sich die Einwirkung und es wurde dann noch eine Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis der grösste Teil des Natriums umgesetzt erschien. Nach dem Erkalten wurde die berechnete Menge Arsentrichlorid 11,0, mit Äther verdünnt, in kleinen Portionen zugesetzt. Unter Erwärmung ging die Umsetzung vor sich. Die anfangs gleichförmige Masse des Phenolnatriums nahm eine kolloidale Beschaffenheit an; zugleich färbte sich das gebildete voluminöse Chlornatrium durch etwas gegen unverändertes Natrium abgeschiedenes Arsen grau. Zur Überführung in einen kompakteren Zustand wurde der Kolbeninhalt längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt, nach dem Erkalten mit absolutem Äther aufgefüllt und zum Sedimentieren bei Seite gestellt. Nach Verlauf eines Tages wurde die klare ätherische Lösung des Esters abgegossen, der Rückstand zweimal mit Äther erschöpft und die vereinigten Auszüge durch Destillation aus dem Wasserbade vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit wurde dann in ein kleines trocknes Fraktionskölbchen übergefüllt und unter vermindertem Druck destilliert.

Nachdem anfangs gegen 100° C. unverändertes Phenol übergegangen war, stieg das Thermometer bei 57 mm Druck auf 275° C., um konstant zu bleiben, und nach dem Wechseln der Vorlage destillierte unter gleichen Verhältnissen der Ester als eine fast farblose, ölige, nach Phenol riechende Flüssigkeit über, deren spec. Gewicht bei 20° C. zu 1,354 ermittelt wurde.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Substanz 0,2551 gaben:

CO_2 : 0,5702

H_2O : 0,1043

Substanz 0,3093 lieferte:

$Mg_2As_2O_7$: 0,1353

für: $As(OC_6H_5)_3$

Berechnet:	Gefunden:
C : 61,01 %	C : 60,95 %
H : 4,23 „	H : 4,54 „
As : 21,18 „	As : 21,16 „
O : 13,56 „	

Gegen Feuchtigkeit ist der Ester ganz ausserordentlich empfindlich, so dass bei allen Operationen damit Feuchtigkeit möglichst vermieden werden musste. Mit Wasser gekocht löst sich der Ester leicht, indem er in Arsentrioxyd und Phenol zerfällt, von denen ersteres als As_2S_3, letzteres als $C_6H_2Br_3OH$ nachgewiesen wurde.

Ein Versuch durch Behandeln des Esters mit 96 % Weingeist einen sauren Ester zu erhalten misslang. Auch hier fand vollständige Spaltung in die Komponenten statt.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Triphenylarsenigsäureester

ergab keine Additionsprodukte, in denen die Pentavalenz des Arsens zum Ausdruck gelangt, sondern der Ester wurde in beiden Fällen gespalten.

Für die Beurteilung der entstehenden Produkte war es von Wichtigkeit, die Menge des aufgenommenen Halogens in bequemer Weise festzustellen. Es wurde deshalb folgendermassen verfahren:

In ein trocknes Reagensrohr, das mit gut schliessendem Kautschukstopfen, durch dessen beide Bohrungen Glasrohre gingen, das eine kurz über die Flüssigkeit mündend als Zuleitung dienend, das andere nur kurz aus dem Stopfen hervorragend, als Abzug für das überschüssige Gas angebracht, versehen war, wurden 0,8642 des Triphenylarsenigsäureesters gegeben und nach dem Abkühlen mit Eis ein aufs peinlichste getrockneter Chlorstrom hindurch geleitet. Hierbei wurde das Gas in lebhafter Weise absorbiert, was sich an dem Erwärmen des Glases in unzweifelhafter Weise kundgab und zugleich ermöglichte, das Ende der Reaktion durch das Gefühl wahrzunehmen.

Der Rohrinhalt war anfangs flüssig, gegen Ende der Reaktion schieden sich einzelne Krystalle aus und nach Verlauf einiger Stunden war eine rötlich gefärbte, an der Luft rauchende Krystallmasse entstanden. Es wurde nun, nachdem der Überschuss an Chlorgas mittelst durchgesaugter Luft entfernt war, zur Wägung des vorher tarierten Apparates geschritten.

Das Gewicht betrug: 36,7070
vor Behandlung mit Cl: 35,8616
0,8454

sodass sich für 0,8642 des Esters eine Chloraufnahme von 0,8454 ergiebt.

Diese Zahlen schliessen ein Additionsprodukt von der Formel $(C_6H_5O)_3AsCl_2$ von vornherein aus, da die angewandte Menge des Esters dann nur 0,1729 Chlor hätte aufnehmen dürfen. Berechnet man das Verhältnis zwischen der Menge des angewandten Esters und derjenigen des fixierten Chlors, so ergiebt sich, dass auf ein Molekül Triphenylarsenigsäureester 10 Atome Chlor kommen. Dieses Resultat lässt zwei Möglichkeiten zu: einerseits die Verbindung $(C_6H_2Cl_3O)_3AsCl_2$ mit 11 Atomen Chlor, andererseits, wenn man eine eventuelle Spaltung des Esters in Erwägung zieht, die Verbindung $3\,C_6H_2Cl_3OH$, $AsCl_3$, wofür sich 12 Atome Chlor berechnen. Hierüber musste also eine weitere Untersuchung des entstandenen Produktes entscheiden.

Beim Behandeln mit wasserfreiem Äther wurde der ganze Rohrinhalt mit Leichtigkeit gelöst. Die Lösung wurde im Glasschälchen im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd abgedunstet in der Hoffnung, so zu einem möglichst reinen krystallisierten Körper zu gelangen. In der That schieden sich auch beim Verdunsten des Äthers fast farblose Nadeln aus der Flüssigkeit ab, welche mit Hülfe eines Glasspatels auf eine ausgetrocknete Thonplatte gebracht und im Exsikkator völlig getrocknet wurden. Die so gewonnenen Krystalle schmolzen glatt bei 68° C., lösten sich reichlich in Alkohol, schwer in

kaltem, leichter in siedendem Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit. Eigenschaften, welche alle Trichlorphenol kennzeichnen. Die von den Krystallen abgetrennte rot gefärbte Flüssigkeit zeichnete sich zunächst dadurch aus, dass sie an der Luft rauchte und beim Versetzen mit Wasser unter Abscheidung eines weissen Pulvers, das beim Erhitzen gelöst wurde, sich zersetzte. Die so erhaltene Lösung gab unter Zusatz von Salzsäure beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, woraus auf die Präexistenz von Arsentrichlorid geschlossen werden musste. Mithin ergab die Einwirkung von Chlor auf den Ester eine Spaltung in Trichlorphenol und Arsentrichlorid. Dass die Menge des aufgenommenen Chlor sich nicht ganz im Einklang mit der Theorie befindet erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass bei der grossen Tension des Arsentrichlorides ein Teil von dem Chlor oder Luftstrom mit fort geführt worden ist Den chemischen Vorgang erläutert die Gleichung:

$$(C_6H_5O)_3As + 9\,Cl_2 = 3\,C_6H_2Cl_3OH + AsCl_3 + 6\,HCl.$$

In ganz analoger Weise wie Chlor wirkte auch Bromdampf. Um Brom in möglich fein verteiltem Zustand auf den Ester einwirken zu lassen, leitete ich einen Strom trockner Kohlensäure durch ein Waschgefäss, in dem sich unter Schwefelsäure Brom befand. So gelang es einen gleichmässig wirkenden, mit Brom beladenen Kohlensäurestrom zu erhalten, welcher in gleicher Weise wie dies vorhin beim Chlor beschrieben über den Ester geleitet wurde. Ebenso wie beim Chlor und unter gleichen Verhältnissen fand hier das Absorbieren des Brom statt;

das überschüssige Brom wurde durch Luft verdrängt und hierauf die Menge des aufgenommenen Halogens durch Wägung ermittelt. Für 0,9496 des Esters wurde in diesem Fall eine Aufnahme von 2,2088 Brom ermittelt, was 9,86 Atomen Brom für ein Molekül des Esters entspricht.

Die weitere Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab die Bildung von Tribromphenol und Arsentribromid, so dass die Gleichung

$$(C_6H_5O)_3As + 9\,Br_2 = 3\,C_6H_2Br_3OH + AsBr_3 + 6\,HBr$$

den Verlauf der Reaktion kennzeichnet.

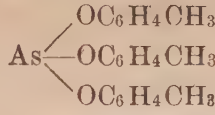
Methyljodid und Triphenylarsenigsäureester wirken nicht auf einander ein.

Um zu konstatieren, ob die Bildung von Arsoniumverbindungen bei dieser Klasse von Körpern möglich, schmolz ich den Triphenylarsenigsäureester mit Jodmethyl in ein Rohr ein und erhitzte, da von Gimborn[1] gezeigt hat, dass für das Zustandekommen dieser Verbindungen eine Temperatur, die nahe der des siedenden Jodmethyls liegt, am besten geeignet ist, mehrere Stunden im Wasserbade auf 50° C. Indess war nach dem Erhitzen keinerlei Veränderung an dem Rohrinhalt wahrzunehmen, durch Äther wurde aus dem Reaktionsprodukt kein fester Körper abgeschieden und beim Verdunsten über Phosphorpentoxyd, blieb eine rötliche ölige Flüssigkeit zurück, die durchaus die Eigenschaft des Esters zeigte, sich, an

[1]) Inaug.-Diss., Rostock.

die Luft gebracht, alsbald in Phenol und Arsentrioxyd zersetzte. Durch Erhitzen im Wasserbade auf 100° C. wurde kein besseres Resultat erzielt.

Triparakresylarsenigsäureester.



Während metallisches Natrium noch verhältnismässig leicht und vollständig bei Anwendung von Äther als Verdünnungsmittel auf Phenol einwirkt, findet unter gleichen Verhältnissen die Bildung von Natriumkresolat aus dem Komponenten nur sehr unvollkommen statt. Es musste deshalb ein höher siedendes Verdünnungsmittel angewandt werden und wurde als das geeignetste wasserfreies Xylol erkannt.

2,3 drahtförmiges Natrium wurden mit wasserfreiem Xylol übergossen und dann eine Lösung von 10,8 frisch destillierten farblosen p-Kresols zugegeben. Nachdem im Ölbade auf die Siedetemperatur des Xylols erhitzt war, ging unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff die Bildung des Kresolnatriums in kurzer Zeit und sehr vollständig von statten. Nach beendeter Umsetzung und völligem Erkalten wurde dem Kolbeninhalt 6,0 gr mit Xylol verdünnten Arsentrichlorides zugesetzt und dann zur völligen Umsetzung noch kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Sedimentieren des Natriumchlorides wurde die Xylollösung in einen trocknen Kolben übergefüllt, der Rückstand zweimal mit Xylol ausgezogen

und die vereinigten Flüssigkeiten durch Destillation im Kohlensäurestrom vom Xylol befreit. Das zurückbleibende Öl wurde dann im Vakuum aus dem Ölbade rektificiert. Bei 20 mm Druck destillierte der Ester bei 299° C. ohne Zersetzung.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1945 Substanz gaben:

$CO_2 = 0{,}4535$

$H_2O = 0{,}0944$

0,2288 Substanz lieferten:

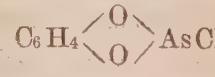
$Mg_2AsO_7 = 0{,}0903$

für: $As(OC_6H_4CH_3)_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,63 %	C = 63,58 %
H = 5,30 „	H = 5,39 „
As = 18,93 „	As = 19,09 „

Der Ester bildet eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die durch Wasser leicht in p-Kresol und Arsentrioxyd gespalten wird. Das spec. Gewicht ist bei 13° C. = 1,2794.

Brenzcatechinchlorarsenigsäureester.



Die einatomigen Phenole liefern wie aus der Beschreibung des Triphenylarsenigsäureester hervorgeht beim Erhitzen mit Arsentrichlorid, wenn auch nur in geringer Ausbeute, die entsprechenden Ester der orthoarsenigen Säure. Es war deshalb interessant zu erfahren, ob bei zweiwertigen Phenolen eine gleiche Bildungstendenz

vorläge, zumal da diese Körper selbst dann eine ringförmige Konstitution aufweisen und so noch ein besonderes Interesse beanspruchen müssten.

Der Versuch hat hier nun ergeben, dass keine neutralen Verbindungen entstehen, sondern dass das eine Chloratom des Arsentrichlorides, selbst bei längerem Erhitzen unverändert bleibt, während die beiden anderen Chloratome durch die zweiwertige Gruppe $C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ ersetzt werden.

Die Einwirkung der beiden Körper auf einander wurde in der Weise bewerkstelligt, dass ein Molekül Brenzcatechin mit etwas mehr wie einem Molekül Arsentrichlorid im Ölbade am Rückflusskühler mehrere Stunden auf ca. 150° C. erhitzt wurden, bis keine Entwickelung von Salzsäure mehr wahrzunehmen war. Der nach dem Erkalten krystallinische Kolbeninhalt wurde durch Abwaschen mit Äther möglichst vom anhaftenden Arsentrichlorid befreit und der Rückstand durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt.

So wurden farblose perlmutterglänzende Krystallblättchen erhalten. Dieselben schmolzen bei 134—135° C., lösten sich wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Äther und wurden auch von Benzol, Xylol und Petroläther aufgenommen. Gegen Feuchtigkeit erwiesen sie sich wesentlich resistenter wie die flüssigen Arsenigsäureester, wurden indess beim Kochen mit Wasser leicht in Arsenigsäure, Salzsäure und Brenzcatechin gespalten.

Die Analyse gab folgende Resultate:

für: $C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}AsCl.$

Berechnet:	Gefunden:
C = 32,95 %	C = 33,01 %
H = 1,83 „	H = 2,18 „
As = 34,32 „	As = 34,18 „
Cl = 16,24 „	Cl = 15,70 „
O = 14,64 „	

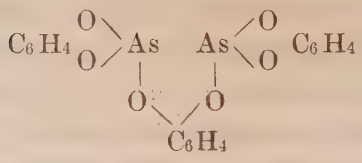
denn 0,2746 Substanz gaben:

$CO_2 = 0{,}2732$, $H_2O = 0{,}0452$.

0,1700 Substanz gaben:

$Mg_2As_2O_7 = 0{,}1202$, $AgCl = 0{,}1082$.

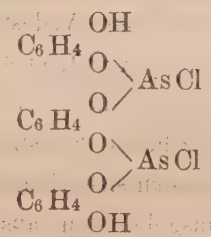
Brenzcatechinarsenigsäureester.



Ebenso wie das Verhalten des Brenzcatechins gegenüber dem Arsentrichlorid von dem der einatomigen Phenole wesentlich abweicht, ebenso zeigt es dem Natrium gegenüber ein abweichendes Verhalten.

Wurde in derselben Weise, wie dies zur Darstellung des Kresolnatriums geschah, eine berechnete Menge von Brenzcatechin und Natriummetall bei Gegenwart von Xylol erhitzt, so war zu Anfang kaum irgend welche Wasserstoffentwickelung wahrzunehmen; erst dann, wenn die Temperatur dem Siedepunkte des Xylols nahe kam, begann eine lebhafte Einwirkung. Das Natrium bedeckte sich mit einer schwarzen Kruste und blähte sich, indem es an die Oberfläche kam, erheblich auf. Indess konnte

selbst bei längerem Kochen eine völlige Überführung des Natriums in die Brenzcatechinverbindung nicht erreicht werden. Der Kolben enthielt eine graue voluminöse Masse, die nach dem Umsetzen mit Arsentrichlorid und Sedimentieren des abgeschiedenen Chlornatriums eine gelb gefärbte Xylollösung lieferte, die nach dem Abdestillieren des grösseren Teils an Xylol, reichlich Krystalle abschied. Letztere aus Äther nochmals umkrystallisiert, schmolzen zwischen 128—137° C. und lieferten bei der Analyse Zahlen, die ziemlich gut auf die Formel



stimmten. Indess ist die Existenz eines derartigen Körpers nicht sicher gestellt, da einerseits ein Gemisch von Brenzcatechin und Brenzcatechinchlorarsenigsäureester bei der Analyse ein ähnliches Resultat liefern kann, andererseits die Destillation des Körpers im Vakuum in Folge der Zersetzlichkeit des Produktes bei höherer Temperatur misslang.

Für die Gewinnung des erwarteten neutralen Brenzcatechinesters blieb nun noch ein Weg. Bringt man eine wässerige Brenzcatechinlösung mit einer berechneten Menge essigsauren Bleis in konzentrierter wässeriger Lösung zusammen, so scheidet sich Brenzcatechinblei in Form eines ziemlich kompakten Niederschlages fast quantitativ ab. Dieser Niederschlag wurde nun gut mit

Wasser ausgewaschen, das Wasser durch Alkohol und Äther verdrängt und im Trockenschrank bei 100° C. getrocknet. Die resultierende gelbliche Masse wurde zerrieben, mit Xylol zu einem dünnen Brei angeschüttelt und dann mit Xylol verdünnt die berechnete Menge Arsentrichlorid zugefügt. Schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur geht die Umsetzung unter lebhafter Erwärmung von statten, durch Erhitzen im Ölbade wurde die Umsetzung vervollständigt, die Xylollösung dann vom Chlorblei abfiltriert, letzteres noch mehrfach mit Xylol ausgewaschen und nach dem Abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels die konzentrierte Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach Verlauf von 24 Stunden war eine reichliche Krystallisation vorhanden. Eigentümlich unterschieden sich kleinere gelblich gefärbte Drusen von wohl ausgebildeten aus schönen Krystallnadeln zusammengesetzten Drusen, die auf den ersteren gewachsen zu sein schienen. Eine Vermutung, dass es sich hier um zwei verschiedene Stoffe handeln möchte, veranlasste mich die wohl ausgebildeten Krystalldrusen auszulesen und sie der Analyse zu unterziehen wie andererseits auch das weniger gut ausgebildete Produkt besonders analysiert wurde. In der That zeigte sich hierbei ein Unterschied. Das gut ausgebildete Produkt schmolz bei 149° C., während der unansehnlichere Teil schon bei 141—142° C. geschmolzen wurde. Lösungsmitteln gegenüber verhielten sich beide Körper gleich. Sie wurden von Äther, Benzol, Xylol, Petroläther und absolutem Alkohol mehr oder minder leicht aufgenommen. Wasser zersetzte sie beim Kochen in Brenzcatechin und Arsen-

trioxyd. Chlor konnte in keiner der beiden Substanzen nachgewiesen werden. Die Analyse ergab nun für den bei 149° C. schmelzenden Stoff folgende Zahlen:

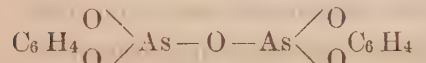
0,2231 Substanz gaben CO_2 : 0,3722 H_2O : 0,0566;

0,3402 Substanz lieferten $Mg_2As_2O_7$: 0,2254

für $(C_6H_4O_2)_3As_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,57 %	C = 45,49 %
H = 2,53 „	H = 2,81 „
As = 31,64 „	As = 32,02 „
O = 20,25 „	

Die bei 141—142° C. schmelzende Substanz lieferte Analysenresultate, die sehr angenähert der Formel



entsprechen.

0,1900 Substanz gaben I CO_2 : 02606 H_2O : 0,0454

0,1100 Substanz lieferten II CO_2 : 0,1502 H_2O : 0,0232

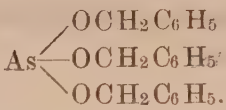
0,1778 Substanz gaben $Mg_2As_2O_7$: 0,1395.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 36,73 %	C = 37,40	37,23 %
H = 2,04 „	H = 2,65	2,34 „
As = 38,26 „	As = 37,98 %	
O = 22,95 „		

Hieraus geht hervor, dass die Bildungstendenz des Brenzcatechinarsenigsäureesters in allen Fällen nur eine sehr geringe ist. Schon die geringste Menge von Feuchtigkeit muss genügen, um eine Substanz, in der die beiden Arsenatome durch Sauerstoff verknüpft sind, an Stelle

des neutralen Brenzcatechinarsenigsäureesters, entstehen zu lassen.

Tribenzylarsenigsäureester.



Die Darstellung dieses Esters geschah wesentlich aus dem Grunde um zu konstatieren, ob das Verhalten aromatischer o-Arsine ein anderes würde, wenn an Stelle der Phenolreste Reste aromatischer Alkohole mit Arsen verbunden werden.

Um die Verbindung zu erhalten, wurden 3,1 Natriumdraht mit absolutem Xylol übergossen, dann 14,6 Teile Benzylalkohol hinzugegeben und bis zum Auflösen der Wasserstoffentwickelung im Ölbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurden 8 Teile mit Xylol verdünnten Arsentrichlorides hinzugefügt und dann eine Zeit lang zur völligen Umsetzung erhitzt. Ebenso, wie dies schon bei der Darstellung der vorhergehenden Ester erwähnt, wurden die klaren Xylollösungen des Esters zunächst unter gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum destilliert. Dieses Verfahren war indess nicht von dem erwarteten Resultat begleitet; denn nachdem das Lösungsmittel und eine geringe Menge Benzylalkohol überdestilliert war, fand unter lebhaftem Aufschäumen und unter Abscheidung schwarzen metallischen Arsens die Zersetzung des Esters statt. Ein späterer Versuch, bei 13 mm Druck im Kohlensäurestrom ein besseres Resultat zu erzielen, war nicht von Erfolg. Es blieb mir nun, da der Ester ölig und

durch Abkühlen nicht krystallinisch zu erhalten war, nur der Weg, verunreinigende Stoffe nach Möglichkeit fern zu halten, respektive zu entfernen.

Bei einer von neuem angesetzten Portion wurden deshalb auf's peinlichste die stöchiometrischen Verhältnisse berücksichtigt und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die zurückbleibende Flüssigkeit zur Entfernung jeglichen Benzylalkohols 2 Stunden im Vakuum bei 15 mm im Ölbad auf 200° C. erhitzt.

Es stellte so ein gelbliches nach Benzylalkohol riechendes Öl dar, erwies sich aber bei der Analyse leider doch als nicht völlig rein.

Es gaben:

0,1779 Substanz CO_2 : 04229 H_2O : 0,0892

0,3162 Substanz $Mg_2As_2O_7$: 0,1144,

woraus sich für $(C_6H_5CH_2O)_3As$ ergiebt.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,63 %	C = 64,82 %
H = 5,30 „	H = 5,50 „
As = 18,93 „	As = 17,50 „
O = 12,18 „	

Wasser zersetzt das Produkt in Benzylalkohol und Arsentrioxyd.

Einwirkung von Chlor und Brom auf den Tribenzylarsenigsäureester

lieferte nicht, wie der alkoholisch-aromatischen Radikale wegen vermutet wurde, Additionsprodukte, sondern es wurden gleich wie beim Triphenylarsenigsäureester Spaltungsprodukte geliefert.

Die Einführung von Chlor und Brom in den Ester wurde in gleicher Weise bewirkt, wie dies beim Phenylarsenigsäureester beschrieben ist.

Das Produkt der Einwirkung von Chlor auf den Ester war eine gelbe, an der Luft rauchende, aromatisch riechende Flüssigkeit. Zur Charakterisierung wurde dieselbe der Destillation unterworfen und lieferte hierbei unter Hinterlassung eines festen Rückstandes ein bei 172—180° C. siedendes Öl. Beim Behandeln des Destillates mit Wasser wurde unter Erwärmung ein weisses Pulver abgeschieden, das sich in siedendem Wasser löste und beim Behandeln mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen abschied. Das beim Behandeln mit Wasser unverändert gebliebene Öl wurde gesammelt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther nach dem Trocknen über Chlorcalcium abdestilliert und der Rückstand ebenfalls fraktioniert. Er siedete bei 176° C. Der feste Destillationsrückstand war leicht in Alkohol und siedendem Wasser löslich. Die wässerige Lösung reagierte sauer und gab nach dem Neutralisieren mit Natronlauge auf Zusatz von Eisenchlorid einen fleischfarbenen Niederschlag. Aus Alkohol wurde diese Substanz in bei 152° C. schmelzenden Prismen erhalten. Hieraus wurde gefolgert, dass der Tribenzylarsenigsäureester beim Behandeln mit Chlor in Arsentrichlorid Sdp. 134° C., Benzylchlorid Sdp. 176° C. und m-Chlorbenzoësäure Schmp. 152° C. zerfällt, wie aus nachfolgender Gleichung ersichtlich ist.

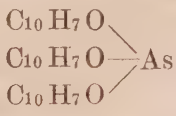
$$4\,As(O\,C\,H_2\,C_6\,H_5)_3 + 15\,Cl_2 = 4\,As\,Cl_3 + 6\,H\,Cl + 6\,C_6\,H_5\,CH_2\,Cl + 6\,C_6\,H_4\,Cl\,C\,OOH.$$

Die Behandlung des Esters mit Bromdampf ergab eine rotgefärbte an der Luft rauchende Flüssigkeit, aus der nach einigem Stehen ein fester Körper abgeschieden wurde. Der Siedepunkt des flüssigen Anteils wurde zu 200 – 230° C. ermittelt und bestand zum Teil aus Arsentribromid Sdp. 220° C., zum Teil aus dem durch seine heftige Reizwirkung auf die Augenschleimhäute leicht kenntlichem Benzylbromid Sdp. 199° C. Wahrscheinlich wird auch Benzoylbromid Sdp. 219° C. unter den Zersetzungsprodukten vorhanden sein. Der krystallinische Teil bestand aus m-Brombenzoësäure Schmp. 155° C. und einem in Alkohol unlöslichen Körper, der bei näherer Untersuchung als Arsenpentoxyd sich zu erkennen gab. Es würde also die folgende Gleichung den Vorgang veranschaulichen.

$$8\,As(O\,C\,H_2\,C_6\,H_5)_3 + 23\,Br_2 = 2\,As_2\,O_5 + 10\,H\,Br + 6\,C_6\,H_4\,Br\,COOH + 2\,C_6\,H_5\,CO\,Br + 16\,C_6\,H_5\,CH_2\,Br.$$

Tribenzylarsenigsäureester und Jodmethyl lieferten ebensowenig wie der Phenylester eine Arsoniumverbindung. Auch in diesem Fall wurden die Komponenten unverändert zurück erhalten.

β-Trinaphtylarsenigsäureester.



Den Natriumalkoholaten und Phenolaten gegenüber zeichnet sich das β-Naphtolnatrium durch seine Eigen-

tümlichkeit, sich in Äther leicht zu lösen, aus, wodurch ein besseres Einwirken und schnellerer Verlauf der Reaktion beim Behandeln mit Chloriden bedingt ist.

Zur Darstellung des Esters wurden 4,6 drahtförmiges Natrium mit wasserfreiem Äther übergossen, dann eine Lösung von 28 T. β-Naphtol in absolutem Äther zugefügt. Die Reaktion verlief unter lebhafter Wasserstoffentwickelung glatt ohne Zufuhr von Wärme, indem eine anfangs farblose, blau werdende Lösung resultierte.

Die berechnete Menge Arsentrichlorid 12 Teile wurden mit Äther verdünnt in kleinen Portionen eingetragen und das Reaktionsprodukt 12 Stunden zum Absetzen des Chlornatriums bei Seite gestellt. Die klar abgehobene ätherische Lösung des Esters schied bei achttägigem Stehen eine reichliche Menge farbloser, zu Drusen gruppierter Nadeln, welche sich leicht in absolutem Alkohol, Benzol und Äther, schwierig in Petroläther lösten, ab. Mit Wasser erhitzt wurden sie in β-Naphtol und Arsentrioxyd zersetzt. Erhitzt schmolz der Ester bei 117—118° C.

Die Analysen der über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz lieferten folgendes Resultat:

0.3302 Substanz gaben CO_2 : 0,8635 H_2O : 0,1192

0,3559 Substanz $Mg_2As_2O_7$: 0,1076

für $As(OC_{10}H_7)_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,43 %	C = 71,32 %
H = 4,14 „	H = 4,00 „
As = 14,88 „	As = 14,62 „
O = 9,52 „	

II.

Monophenylarsenigsäureester.

Das Ausgangsmaterial für diese Reihe von Estern bildet, abgesehen von den entsprechenden Natriumalkoholaten, das Monophenylarsenchlorür, zu dessen Darstellung wiederum grössere Mengen von Triphenylarsin notwendig waren.

Triphenylarsin

wurde mit Hülfe einer der Fittigschen Synthese ähnlichen von Michaelis und Reese[1], Michaelis und Philipps[2], Michaelis und Loesner[3], Michaelis und Weber[4] beschriebenen Methode dargestellt.

In einen Rundkolben von ca. 1 Liter Inhalt wurden 400 cbcm absoluten Äthers gegeben, dann 40,0 Natriumdraht eingetragen. Nachdem der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und, um einer zu energischen Einwirkung vorzubeugen, in Wasser gestellt war, wurden 101,0 Chlorbenzol und 54,0 Arsentrichlorid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen. Nach Verlauf von 3 Stunden wurden nochmals 20,0 Natrium zugefügt und nach 8stündigem Stehen noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde von dem blau gefärbten und zum Teil in Chlornatrium um-

[1]) Ann. 229, 296.
[2]) Ber. XIX 1031.
[3]) u. [4]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

gewandelten Natrium abfiltriert, der Äther durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt und das zurückbleibende Öl zur vollständigen Entfernung des Äthers in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten wurde dann eine gelbe schmierige, krystallinische Masse nahezu 70,0 also ca. 80 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Monophenylarsenchlorür.

Das vorbeschriebene Triphenylarsin - Rohprodukt wurde dann direkt weiter auf das Chlorür verarbeitet, indem es 25—30 Stunden mit der vier- bis fünffachen Menge an Arsentrichlorid im Einschmelzrohr auf ca. 250° C. erhitzt wurde, wie das bereits von Michaelis und Reese[1], Michaelis und Loesner[2], Michaelis und Predari[3] beschrieben ist. Die Ausbeute an reinem zwischen 252—255° C. siedendem Monophenylarsenchlorür wurde bei mehrfachem Verarbeiten der Fraktionsrückstände fast gleich der Menge des angewandten rohen Triphenylarsins gefunden.

Unter vermindertem Druck siedet das Monophenylarsenchlorür, wie ich zu konstatieren Gelegenheit hatte, bei 40 mm gegen 148—150° C.

Die Ester der monophenylarsenigen Säure wurden wesentlich durch Umsetzung der Natriumalkoholate gemäss der allgemeinen Formel

[1]) Berichte XV 2876.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.

$C_6H_5AsCl_2 + 2\,RONa = 2\,NaCl + C_6H_5As(OR)_2$

gewonnen, indess ist, wenigstens für diejenigen Ester mit aromatischen Radikalen, durch direkte Einwirkung des Chlorürs auf das entsprechende Phenol die Möglichkeit der Bildung nachgewiesen worden.

Phenylarsenigsäuredimethylester.

$$C_6H_5As\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}.$$

Das zur Herstellung dieser Verbindung benötigte Natriummethylat wurde in der Weise gewonnen, dass die berechnete Menge metallischen Natriums in absolutem, durch Destillation über Natrium von Feuchtigkeit befreitem Methylalkohol im Verhältnis 1:11 gelöst wurde und darauf unter Durchleiten eines trocknen Wasserstoffstromes der Überschuss an Methylalkohol durch Erhitzen im Ölbade bei 180—190° C. entfernt wurde. Das so erhaltene Natriummethylat bildete eine amorphe weisse Masse, die auf Zusatz der berechneten Menge mit Äther hinreichend verdünnten Phenylarsenchlorürs unter geringer Wärmeentwickelung reagierte. Nach längerem Kochen am Rückflusskühler wurde mit Äther verdünnt und der klare ätherische Auszug nach dem Abkühlen des Äthers der Destillation unterworfen. Hierbei wurde auch eine geringe Menge des Esters als eine bei 220° C. siedende, nicht ganz unzersetzt übergehende Flüssigkeit von eigenartigem Geruch erhalten.

Später wurde der Ester in gleicher Weise als eine im Vakuum unter 18 mm Druck bei 116° C. siedende,

farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,343 bei 20° C., jedoch in relativ schlechter Ausbeute, erhalten. Bedeutend besser gestaltete sich das quantitative Resultat, wenn das Natrium in Drahtform mit absolutem Äther übergossen, dann etwas mehr als die berechnete Menge wasserfreien Methylalkohols zugegeben, und solange am Rückflusskühler erwärmt wurde, bis das metallische Natrium umgewandelt war. Das auf diese Weise hergestellte Natriummethylat erlaubt wegen der feineren Verteilung eine vollständigere Umsetzung beim Einwirken des Phenylarsenchlorürs. Während nach der ersten Methode ca. 25 %, wurden so nahezu 60 % der theoretischen Ausbeute erzielt.

Ausserordentlich wichtig ist es, Feuchtigkeit aufs peinlichste auszuschliessen, da andernfalls die Ausbeute unter Bildung von Monophenylarsenoxyd und Methylalkohol wesentlich herabgedrückt wird.

Die Analyse des Phenylarsenigsäuredimethylesters lieferte folgende Zahlen:

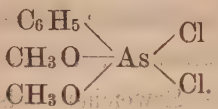
0,1860 Substanz gaben CO_2: 0,3048 H_2O: 0,0856,

0,2659 Substanz gaben $Mg_2As_2O_7$: 0,1905

für $C_6H_5As(OCH_3)_2$

berechnet:	gefunden:
C = 44,85 %	C = 44,68 %
H = 5,14 „	H = 5,11 „
As = 35,04 „	As = 34,66 „
O = 14,96 „	

Phenyldioxmethylarsendichlorid.



Unter denselben Verhältnissen, und mit Benutzung desselben Apparates wie dies beim Zuführen von Chlor zu dem Triphenylarsenigsäureester geschah, wurde die Einführung von Chlor in den Phenylarsenigsäuredimethylester versucht. Hierbei ergab sich, dass das Chlor mit ausserordentlicher Energie aufgenommen wird und als Produkt dieser Reaktion ein farbloser krystallinischer Körper entsteht.

Die Gewichtszunahme des mit dem Ester beschickten Gefässes betrug nach dem Einleiten von Chlor und Luft für 0,8252 Substanz 0,2882, woraus sich ein Gehalt von 25,88 % Chlor für die entstandene Verbindung berechnet. Diese Grösse kommt der Zahl 24,91 % sehr nahe, welche sich für die oben angeführte Substanz, das Phenyldioxmethylarsendichlorid, berechnet.

Die Krystallmasse wurde mit etwas absolutem Äther abgespült und zum Trocknen auf einen Thonscherben in einen Exsikkator über Phosphorpentoxyd gebracht. Durch Evakuieren wurde das Verdunsten des Äthers beschleunigt und der Körper dann darin ohne merkliche Veränderung aufbewahrt. Eine Chlorbestimmung durch Analyse davon auszuführen gelang mir jedoch nicht, da sich der Körper durch ausserordentlich grosse Begierde, Wasser aufzunehmen, auszeichnete. Nur mit Mühe gelang die Ermittelung des Schmelzpunktes, der zu 90° C. gefunden wurde.

Überliess man die Verbindung in Alkohol oder Äther gelöst der freiwilligen Verdunstung, so hinterblieben lange Krystallnadeln, die durch den bei 158° C. liegenden Punkt des Erweichens als Monophenylarsinsäure erkannt wurden.

Hieraus ergiebt sich in Ansehung der Thatsache, dass bei der entsprechenden Äthylverbindung Äthylalkohol gebildet wird, dass das Monophenyldioxmethylarsendichlorid durch Wasser in Phenylarsinsäure, Methylalkohol und Salzsäure gespalten wird:

$$C_6H_5As(OCH_3)_2Cl_2 + 3\,H_2O = C_6H_5AsO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,CH_3OH + 2\,HCl.$$

Brom- und Phenylarsenigsäuredimethylester ergaben kein Additionsprodukt, sondern der Ester wurde hier in verschiedene Stoffe zerlegt.

Nach dem Durchleiten von Bromdampf und Verdrängen des überschüssigen Broms durch Luft resultiert aus dem Ester eine rotgelbe Flüssigkeit, aus der nach längerem Stehen kleine Krystalle abgeschieden werden. Eine Bestimmung des aufgenommenen Brom durch Wägung war nicht möglich, da beim Durchleiten der Luft kein gleichbleibendes Resultat zu erzielen war.

Um den Charakter des Reaktionsproduktes festzustellen, wurden zunächst die bei Wasserbadtemperatur flüchtigen Substanzen überdestilliert. Hierbei gingen zwischen 70—77° C. einige Tropfen einer durch anhängendes Brom gelb gefärbten, durch Kalilauge sich entfärbenden, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit

über. Dieselbe roch ätherisch und reduzierte schwach Fehlings Lösung beim Erwärmen. Vermutlich lag hier Methylenbromid, Sdp. 80° C., mit geringen Mengen eines Aldehyds vermischt vor, indess war eine genaue Feststellung bei der Schwierigkeit der Trennung derartiger Produkte bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht durchführbar.

Der Destillationsrückstand wurde mit siedendem Wasser behandelt und ein ungelöst bleibendes durch Erhitzen mit verdünnter KOH ebensowenig zu lösendes Öl durch Filtration durch ein genässtes Filter abgeschieden. Die wässerige Lösung schied beim Eindampfen Krystallnadeln ab, welche in Alkohol löslich waren und durch den Erweichungspunkt 158° C. als Phenylarsensäure erkannt wurden. Ausserdem blieb beim Lösen in Alkohol ein geringer pulveriger weisser Rückstand, der sich beim Behandeln mit heissem Wasser wieder auflöste und durch die Bildung von Schwefelarsen beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure als Arsentrioxyd angesprochen wurde. Das weder in Wasser noch Natronlauge lösliche Öl wurde beim Erkalten fest und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als p-Dibrombenzol Schmp. 89° C.

Somit würde den Vorgang bei der Zersetzung folgende Gleichung kennzeichnen:

$$4\,C_6H_5As(OCH_3)_2 + 13\,Br_2 = 8\,HBr +$$
$$2\,C_6H_5AsOBr_2 + 2\,CH_2Br_2 + 2\,AsBr_3 +$$
$$2\,C_6H_4Br_2 + 6\,HC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H.\end{matrix}$$

Jodmethyl und Phenylarsenigsäuredimethylester lieferten, obwohl in dem Verhalten dieses Esters dem Chlor gegenüber schon wesentlich mehr die Eigenschaft des Arsens, fünfwertig zu erscheinen, hervortritt, ebensowenig wie die aromatischen Arsenigsäureester eine Arsoniumverbindung. Nach mehrstündigem Erhitzen der beiden Substanzen auf 50° C. war keine Krystallbildung zu bemerken, auch durch Zusatz absoluten Äthers wurde nur eine geringe Trübung hervorgebracht. Dennoch trat nach Verlauf einiger Wochen Krystallbildung ein. Dieselbe bestand indess nicht aus der Arsoniumverbindung, da Jod nicht nachgewiesen werden konnte, sondern glich in Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften vollkommen der Phenylarsensäure. Die Bildung dieses Körpers aber lässt sich nicht anders als durch oxydierende Einwirkung des aus dem Jodmethyl bei Gegenwart von Licht und Luft frei werdenden Jodes und Umsetzung durch vielleicht nicht vollkommen ausgeschlossene Luftfeuchtigkeit einer intermediär entstehenden, jodhaltigen Verbindung erklären.

Phenylarsenigsäurediäthylester.

$$C_6H_5As\begin{matrix}/OC_2H_5\\ \backslash OC_2H_5\end{matrix}.$$

Die Darstellung dieses Esters verlief vollkommen analog der des Methylesters und zwar wurde die Herstellung des Natriumäthylats nach der zweiten dort beschriebenen Methode ausgeführt. Dem fein in Äther verteilten Alkoholat wurde die mit Äther verdünnte berechnete Menge Phenylarsenchlorür zugesetzt, am Rück-

flusskühler erwärmt und nach dem Auffüllen des Kolbens mit Äther zum Absitzen des Chlornatrium bei Seite gestellt. Die klare ätherische Flüssigkeit wurde abgegossen, der Rückstand mehrfach mit absolutem Äther ausgezogen und die vereinigten Auszüge nach Entfernen des Äthers im Wasserbade im Vakuum fraktioniert. Bei 15 mm Druck ging der Ester bei 122° C. als farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit über, deren spec. Gewicht bei 25° C. zu 1,219 gefunden wurde. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie. Wasser zersetzt den Phenylarsenigsäurediäthylester leicht in Phenylarsenoxyd und Äthylalkohol.

$$C_6H_5As(OC_2H_5)_2 + H_2O = C_6H_5AsO + 2\,C_2H_5OH.$$

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1931 Substanz gaben CO_2 : 0,3514 H_2O : 0,1102,

0,2508 Substanz ergab $Mg_2As_2O_7$: 0,1583

für $C_6H_5As(OC_2H_5)_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,58 %	C = 49,63 %
H = 6,19 „	H = 6,33 „
As = 30,99 „	As = 30,50 „

Phenyldioxäthylarsendichlorid.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5O)_2 \end{matrix} \!\!> AsCl_2.$$

Beim Zuleiten von trocknem Chlorgas findet auch hier die Bildung eines Additionsproduktes statt, indem der Ester anfangs noch flüssig zu einer farblosen aus würfelförmigen Krystallen bestehenden Masse erstarrt. Zur Reinigung wurden diese Krystalle mit absolutem

Äther gewaschen und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd auf einem Thonscherben getrocknet. Obwohl die so behandelten Krystalle sich gegen Feuchtigkeit als weniger empfindlich erwiesen wie die der Methylverbindung, so blieb doch auch hier das Analysenresultat unzuverlässig. Die Bestimmung der Gewichtszunahme musste auch hier über den Charakter der durch die Einwirkung von Chlor auf den Phenylarsenigsäurediäthylester gewonnenen Verbindungen entscheiden. Diese in dem gleichen Apparat, wie er schon früher für diesen Zweck verwandt, ausgeführt ergab, dass für 1,460 Substanz 0,468 Chlor aufgenommen werden. Dieses entspricht einem Gehalt von 24,2 % Chlor für das entstandene Produkt, während für die Verbindung $C_6H_5As(OC_2H_5)_2Cl_2$ sich 22,6 % Chlor berechnen. Die gefundene Zahl stimmt also mit der theoretischen so gut überein, wie es bei derartigen Untersuchungen möglich ist. Einen weiteren Beweis für die Entstehung des aufgeführten Körpers liefert ferner die Zersetzung mit Wasser, wobei neben Salzsäure Phenylarsinsäure und Äthylalkohol geliefert werden.

$$C_6H_5As(OC_2H_5)_2Cl_2 + 3\,H_2O = C_6H_5As(OCH_3) + 2\,HCl + 2\,C_2H_5OH.$$

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 95° C.

Phenylarsenigsäurediäthylester und Brom liefern ebenso wie der Methylester ein Zersetzungsprodukt. Dasselbe stellt eine rot gefärbte Flüssigkeit dar, aus der beim Erhitzen im Ölbade auf 130° C. ein Teil zwischen 85—115° C. überging. Das Destillat liess sich durch

Schütteln mit verdünnter Natronlauge leicht von Brom befreien und erwies sich so als eine farblose, ätherisch riechende schwere ölartige Flüssigkeit, welche in der Hitze Fehlings Lösung reducierte und als Bromacetaldehyd Sdp. 80—120° C. und Äthylenbromid angesprochen wurde. Der Destillationsrückstand erwies sich bei näherer Untersuchung als aus Arsentrioxyd, Phenylarsensäure und p-Dibrombenzol bestehend. Mithin verlief die Zersetzung nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5As\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 10\,Br_2 = C_6H_5AsOBr_2$$

$$+\,8\,HBr + 3\,CH_2BrC\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + C_6H_4Br_2 + AsBr_3.$$

$$C_6H_5AsOBr_2 + 2\,AsBr_3 + 5\,H_2O = As_2O_3 +$$

$$C_6H_5AsO(OH)_2 + 8\,HBr.$$

Phenylarsenigsäurediäthylester und Jodmethyl ergaben das gleiche Resultat wie der Methylester und Jodmethyl. Arsoniumverbindung konnte auch hier nicht erzielt werden; indess wurden auch hier nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle von Monophenylarsinsäure gebildet gefunden.

Phenylarsenigsäurediphenylester

$$C_6H_5As\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

entstand in nahezu quantitativer Ausbeute durch Ein-

wirkung von Monophenylarsenchlorür auf Phenolnatrium, konnte indess auch durch Erhitzen von Phenylarsenchlorür mit Phenol auf 200° C. mit leidlichem Erfolge erhalten werden. Die erstere Art der Darstellung verdient aber den Vorzug deswegen, weil so ein chlorfreies Präparat erhalten wird, während bei der Darstellung aus Phenol und dem Chlorarsin nur schwierig ein vollkommen reines Produkt erhalten werden kann und ein grosser Teil durch mehrfaches Fraktionieren verloren geht.

Die Darstellung des Phenolnatriums und die Gewinnung des Esters aus diesem durch Umsetzen mit Phenylarsenchlorür lehnt sich so enge an die Darstellung des Triphenylarsenigsäureesters an, dass eine besondere Beschreibung der einzelnen Manipulationen mir unnötig erscheint. Aus den klaren ätherischen Lösungen wurde im Wasserbade der Äther entfernt und durch Vakuumdestillation der Phenylarsenigsäurediphenylester als eine fast farblose, nach Phenol riechende ölige Flüssigkeit, die bei 15 mm Druck gegen 245° C. siedet und bei 20° C. das spec. Gewicht 1,32 zeigt, gewonnen. In einer Mischung von Eis und Kochsalz wird dieser Ester zähflüssig, ist aber nicht zum Erstarren zu bringen. Bei längerer Berührung mit Luft, schneller beim Erhitzen mit Wasser wird er in Phenylarsenoxyd und Phenol, von denen das erstere durch seinen Schmelzpunkt charakterisiert, das andere in Form von Tribromphenol charakterisiert wurde, gespalten.

Die Analyse ergab für

0,1868 Substanz CO_2: 0,4355 H_2O: 0,0802,

0,3468 Substanz $Mg_2As_2O_7$: 0,1594,

für $C_6H_5As(OC_6H_5)_2$

berechnet:	gefunden:
C = 63,90 %	C = 63,58 %
H = 4,43 „	H = 4,78 „
As = 22,19 „	As = 22,23 „
O = 9,46 „	

Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenylarsenigsäurediphenylester.

Während Chlorgas mit aliphatischen Phenylarsenigsäureestern Additionsprodukte liefert, konnte bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf den Phenylarsenigsäurediphenylester in Lösung wie in Substanz nur die Bildung von Zersetzungsprodukten konstatiert werden.

Beim Chlorieren entstand unter Abgabe von Salzsäuregas eine rotgelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen Krystalle abschieden. Letztere im Vakuumexsikkator auf Thonscherben über Phosphorpentoxyd getrocknet, stellten schöne farblose Nadeln dar, die in Wasser selbst beim Erhitzen schwer löslich waren und beim Erkalten als ein voluminöser Krystallfilz abgeschieden wurden. Aus einer Lösung in verdünnter Natronlauge, von der sie leicht aufgenommen wurden, schied Salzsäure sie mit Leichtigkeit wieder ab. Die wässerige Lösung reagierte sauer. Der Schmelzpunkt

wurde zu 68° C. ermittelt. Alles dies sind Eigenschaften, die dem Trichlorphenol zukommen. Der im Reagensrohr zurückgebliebene Teil des Reaktionsproduktes wurde darauf mit Wasser behandelt, wobei eine teilweise Lösung desselben unter merklicher Wärmeentwickelung stattfand. Die abfiltrierte Flüssigkeit schied beim Eindampfen Krystalle von Monophenylarsinsäure, Erweichungspunkt 158° C., ab. Die Bestimmung der Gewichtszunahme des Esters nach dem Chlorieren ergab, dass 1,0878 gr 1,113 gr Chlor aufgenommen hatten, was 9,75 Atomen Chlor für ein Molekül des Esters entspricht; eine Grösse, welche 10 Atomen sehr nahe kommt. Hiernach spielt sich die Einwirkung von Chlor auf den Ester in folgender Weise ab:

$$C_6H_5As\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + 8\,Cl_2 = C_6H_5AsCl_4 + 2\,C_6H_2Cl_3OH + 6\,HCl.$$

$$C_6H_5AsCl_4 + 3\,H_2O = C_6H_5AsO(OH)_2 + 4\,HCl.$$

In ähnlicher Weise wie bei der Chlorierung wurde der Ester auch beim Behandeln mit Brom zerlegt.

Das Reaktionsprodukt war hier fest, von roter Farbe, erwärmte sich beim Übergiessen mit Wasser merklich, indem ein Teil in Lösung ging. Der nicht vom Wasser gelöste Anteil, durch Weingeist leicht aufgenommen, schied sich aus dieser Lösung in langen bei 93° C. schmelzenden Nadeln ab. Die wässerige Lösung gab beim Verdampfen Krystallnadeln von Monophenylarsinsäure. Bildung von Arsentrioxyd und p-Dibrombenzol war in diesem Falle nicht zu konstatieren.

Die Gewichtszunahme nach dem Bromieren betrug für 1,599 gr Ester 3,4012 gr, woraus sich 9,2 Atome Brom für ein Molekül des Phenylarsenigsäurediphenylesters berechnen. Eine Zahl, welche wieder 10 Atomen sehr nahe kommt.

Für die Bromierung findet also die für die Chlorierung aufgestellte Gleichung entsprechende Anwendung.

Additionsprodukte mit Jodmethyl und Schwefel wurden vom Phenylarsenigsäurediphenylester nicht gebildet.

Phenylarsenigsäurediparakresylester.

$$C_6H_5As\begin{matrix}/OC_6H_4CH_3\\ \backslash OC_6H_4CH_3.\end{matrix}$$

Schon bei der Darstellung des entsprechenden Arsenigsäureesters wurde erwähnt, dass Äther sich als Verdünnungsmittel bei der Herstellung von Kresolnatrium nicht bewährt, dagegen absolutes Xylol mit grossem Vorteil verwandt werden kann.

Dementsprechend wurde auch in diesem Falle gearbeitet. Die Umsetzung des Natriumkresolats mit Monophenylarsenchlorür in berechneten Verhältnissen ging nach längerem Erhitzen im Ölbade ebenso vollständig von statten, wie bei Anwendung von Arsentrichlorid. Eine wesentliche Schwierigkeit machte sich dagegen bemerkbar als es galt, den Ester durch Destillation rein zu erhalten. Eine Reihe von Destillationsversuchen, welche unter einem Druck von 25—50 mm vorgenommen wurden, schlugen durchaus fehl, indem sich der Ester jedesmal unter Abscheidung von metalli-

schem Arsen vollkommen zersetzte. Schliesslich gelang es mir doch, den Phenylarsenigsäurediparakresylester bei 12 mm Druck und bei ca. 285° C. unter geringer Zersetzung als gelbes Öl vom spec. Gewicht 1,2989 bei 13° C. überzudestillieren. Gegen Wasser verhält sich dieser Ester wie die früheren sehr different. Er zerfällt in Phenylarsenoxyd und p-Kresol.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

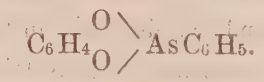
0,3248 Substanz gaben CO_2: 0,7826 H_2O: 0,1513,

0,2964 Substanz gab $Mg_2As_2O_7$: 0,1234

für $C_6H_5As(OC_6H_4CH_3)_2$

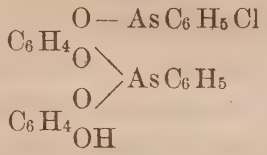
berechnet:	gefunden:
C = 65,57 %	C = 65,48 %
H = 5,19 „	H = 5,17 „
As = 20,49 „	As = 20,14 „
O = 8,74 „	

Phenylarsenigsäurebrenzkatechinester.



Zur Gewinnung dieser Substanz wurde zunächst hier auch ein Versuch mit der Herstellung von Brenzkatechinnatrium und Umsetzung dieses Produktes mit Phenylarsenchlorür gemacht. Das Verhalten des Natriummetalls gegenüber dem Brenzkatechin war durchaus dasselbe, wie es früher bereits beschrieben, obwohl mit besonderer Vorsicht gearbeitet wurde. Das nach dem Behandeln mit dem Chlorarsin entstandene Produkt zeigte nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei der

Destillation im Vakuum keinen konstanten Siedepunkt und es wurde deshalb der zuletzt zwischen 240 – 265 ° C. bei 90 mm Druck übergehende Anteil aufgefangen. Eine Untersuchung desselben zeigte, dass Chlor in der Verbindung vorhanden sei, und die Analyse ergab Zahlen, die der folgenden Konstitutionsformel



ziemlich gut entsprechen.

Es gaben

0,4806 Substanz CO_2: 0,9052 H_2O: 0,1610,

0,2284 Substanz AgCl: 0,06,

0,2933 Substanz $Mg_2As_2O_7$: 0,1686

für die obige Formel

berechnet:	gefunden:
C = 51,76 %	C = 51,35 %
H = 3,41 „	H = 3,72 „
Cl = 6,37 „	Cl = 6,19 „
As = 26,97 „	As = 27,09 „
O = 11,49 „	

Der Körper selbst stellte erkaltet eine Krystallmasse dar, welche gegen 55 ° C. zu sintern begann und bei 63 ° C. vollständig klar geschmolzen war. Wasser zersetzte ihn in Brenzkatechin, Salzsäure und Phenylarsenoxyd. Ob die oben angeführte Formel in der That dem erhaltenen Produkt entspricht, mag der Analyse ungeachtet dahingestellt bleiben, da Mischungen

von Brenzkatechinphenylarsenigsäureester und Phenylarsenigsäurechlorbrenzkatechinester sowie von Brenzkatechin und Phenylarsenchlorür neben dem Brenzkatechinester das gleiche Resultat liefern können.

Als brauchbares Material für die Darstellung reinen Phenylarsenigsäurebrenzkatechinesters erwiess sich auch hier trocknes Brenzkatechinblei. Dieses setzte sich mit der berechneten Menge von Phenylarsenchlorür unter Anwendung von absolutem Xylol als Verdünnungsmittel sehr glatt um, so dass neben Chlorblei keine Produkte wahrgenommen wurden. Die Destillation des Esters im Vakuum ging glatt vor sich und ergab ein unter 15 mm Druck bei 197—198° C. übergehendes gelbliches Öl, das beim Erkalten zu einer weissen, strahligen Krystallmasse erstarrte. Der Schmelzpunkt der letzteren lag bei 83° C. Salzsäure konnte unter den Produkten der Zersetzung des Esters mit Wasser nicht konstatiert werden, dagegen wurde Phenylarsenoxyd und Brenzkatechin nachgewiesen.

Die Analyse gab nachfolgendes Resultat:

0,2486 Substanz lieferten CO_2: 0,5016 H_2O: 0,0844,
0,3290 Substanz $Mg_2As_2O_7$: 0,1940.

für $C_6H_4O_2AsC_6H_5$

berechnet:	gefunden:
C = 55,37 %	C = 55,03 %
H = 3,45 „	H = 3,77 „
As = 28,84 „	As = 28,53 „
O = 12,30 „	

Phenylarsenigsäuredibenzylester

$$C_6H_5As\begin{matrix}/OCH_2C_6H_5\\ \backslash OCH_2C_6H_5\end{matrix}$$

wurde durch Einwirkung von Natriumbenzylat auf Phenylarsenchlorür in berechneten Verhältnissen unter Anwendung von absolutem Xylol als Verdünnungsmittel in der alten Weise erhalten, wie der Tribenzylarsenigsäureester.

Von diesem aber ist er vorteilhaft durch seine bedeutend grössere Beständigkeit beim Erhitzen unterschieden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom durch Destillation wurde der Ester beim Erhitzen im Vakuum als ein unter 30 mm Druck bei 296° C. siedendes, hellgelbes, nach Benzylalkohol riechendes Öl erhalten. Das spec. Gewicht desselben wurde bei 13° C. gleich 1,2853 gefunden.

Durch Wasser wird der Phenylarsenigsäuredibenzylester wie die bisher beschriebenen Ester der phenylarsenigen Säure gespalten. Er zerfällt in Phenylarsenoxyd und Benzylalkohol.

Das Analysenresultat stellte sich folgendermassen:

0,1576 Substanz gab CO_2: 0,3770 H_2O: 0,0750,

0,3805 Substanz gab $Mg_2As_2O_7$: 0,1578

für $C_6H_5As(OCH_2C_6H_5)_2$

berechnet:		gefunden:	
C	= 65,57 %	C	= 65,24 %
H	= 5,19 „	H	= 5,28 „
As	= 20,49 „	As	= 20,06 „
O	= 9,46 „		

Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenylarsenigsäuredibenzylester

gab lediglich Zersetzungsprodukte. Beim Chlorieren wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten, aus der bei längerem Stehen Krystalle abgeschieden wurden.

Der flüssige Anteil siedete zwischen 170—180° C., wurde beim Zubringen von Wasser unter Abscheidung eines weissen Pulvers getrübt und löste sich beim anhaltenden Kochen bis auf eine geringe Menge eines beim Erkalten erstarrenden Öles wieder auf. Die wässerige Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme, von ausgeschiedenem Schwefelarsen gelb getrübt, lieferte nach dem Filtrieren beim Behandeln mit Kaliumpermanganat Benzoësäure, die aus der eingedampften Lösung in Krystallen erhalten wurde. Das vom Wasser nicht aufgenommene beim Erkalten fest gewordene Öl zeigte einen bei 54° C. liegenden Schmelzpunkt.

Der aus dem Reaktionsprodukt abgeschiedene krystallinische Anteil schmolz aus Alkohol umkrystallisiert bei 152° C. und gab in Wasser gelöst eine Lackmus rötende, durch Natronlauge neutralisiert, eine mit Eisenchlorid einen fleischfarbenen Niederschlag liefernde Flüssigkeit.

Hieraus wurde auf folgende Verbindungen geschlossen: Arsentrichlorid, Sdp. 134° C., Benzylchlorid, Sdp. 176° C., p-Dichlorbenzol, Sdp. 173° C., Schmp. 56° C., und Metachlorbenzoësäure, Schmp. 152° C.

$$C_6H_5As(OCH_2C_6H_5)_2 + 5\,Cl_2 = C_6H_4Cl_2 + 3\,HCl + AsCl_3 + C_6H_4ClCOOH + C_6H_5CH_2Cl.$$

Brom wirkte in ganz analoger Weise. Das Einwirkungsprodukt war rot gefärbt und nach längerem Stehen ebenfalls von Krystallen durchsetzt. Der flüssige bei 198—230° C. siedende Teil reizte die Augenschleimhäute sehr beträchtlich und bestand aus Arsentribromid, Sdp. 220° C., Benzylbromid, Sdp. 199° C., p-Dibrombenzol, Schmp. 89° C., Sdp. 219° C. Die abgeschiedenen Krystalle wurden als m-Brombenzoësäure erkannt. Mithin erfolgt die Zersetzung analog wie beim Chlorieren.

Arsoniumverbindungen zu erhalten, gelang auch in diesem Falle nicht, weder Jodmethyl noch Jodäthyl lieferten mit dem Ester krystallisierte Verbindungen.

Phenylarsenigsäuredi-β-napthylester.

$C_6H_5As(OC_{10}H_7)_2$.

Die Darstellung dieses Körpers geschah wesentlich nach den beim β-Trinapthylarsenigsäureester gemachten Ausführungen mit dem Unterschied, dass hier die berechnete Menge an Phenylarsenchlorür der ätherischen Lösung des Natrium-β-napthylats zugesetzt wurde. Das entstehende Produkt ist fest, liess sich indess wesentlich schwieriger rein erhalten, wie die entsprechende Arsenigsäureverbindung.

Die klare, ätherische Lösung schied nach dem Einengen nur spärlich Krystalle ab, so dass nach dem vollständigen Entfernen des Äthers Versuche mit anderen Lösungsmitteln gemacht werden mussten. Am besten geeignet erwiess sich die Massnahme, durch Benzol den Ester in Lösung zu bringen und nun solange

absoluten Petroläther zuzufügen, wie dies ohne bleibende Trübung der Flüssigkeit geschehen konnte. Nach mehrtägigem Stehen wurde hieraus der Ester in farblosen Drusen in reichlicher Menge erhalten.

Äther, Benzol, Xylol und absoluter Alkohol nahmen den Phenylarsenigsäuredi-β-napthylester leicht auf. Von Petroläther wurde er nur in geringer Menge in Lösung gebracht. Der Schmelzpunkt wurde bei 113—114° C. gefunden. Mit Wasser gekocht erhält man β-Napthol und Phenylarsenoxyd.

Das Analysenergebnis war folgendes:

0,1823 Substanz gaben CO_2: 0,4761 H_2O: 0,0698,

0,2386 Substanz lieferten $Mg_2As_2O_7$: 0,0828

für $C_6H_5As(OC_{10}H_7)_2$

berechnet:	gefunden:
C = 71,23 %	C = 71,22 %
H = 4,33 „	H = 4,25 „
As = 17,12 „	As = 16,79 „
O = 7,30 „	

III.

Diphenylarsenigsäureester.

Von den Estern der diphenylarsenigen Säure beansprucht der Phenolester ganz besonderes Interesse, einmal weil er mit dem Triphenylarsenoxyd Schmp. 189° C.[1] isomer ist, andererseits weil der entsprechende Ester in der Phosphorreihe, wie Michaelis und La Coste[2] gezeigt haben, besonders geeignet ist, die Fünfwertigkeit des Phosphors zu beweisen. Es war deshalb wichtig, das Verhalten des Diphenylarsenigsäurephenolesters mit Bezug auf die Eigenschaften dieser beiden Körper zu untersuchen.

Zur Gewinnung dieser Verbindung handelte es sich nun zunächst um die Beschaffung von möglichst reinem Diphenylarsenchlorür.

Diphenylarsenchlorür

$(C_6H_5)_2AsCl$

wurde zuerst von Michaelis und La Coste[3] erhalten, später haben Michaelis und Link[4] sowie Weber[5] den Körper beschrieben.

---

[1]) La Coste Annal. 201, 244.
[2]) Berichte 18, 2109—2118.
[3]) Annalen, 201, 220.
[4]) Annalen 207, 195.
[5]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

Bei der Herstellung hielt ich mich an die in der Dissertation von Weber gemachten Ausführungen.

In einen Kolben, der mit Rückflusskühler verbunden oben durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt war, wurden 230,0 Monophenylarsenchlorür gebracht. Unter Durchleiten von Kohlensäure wurden so schnell wie möglich, nachdem durch Erhitzen im Graphitbade das Phenylarsenchlorür zum Sieden gelangt war, 50,0 krystallisierten Quecksilberdiphenyls eingetragen und dann ca. eine Stunde in gelindem Sieden erhalten. Die Flüssigkeit war darauf braun gefärbt und der obere Teil des Gefässes ganz mit Nadeln von Quecksilberchlorid besetzt.

Um eine möglichst gute Ausbeute zu erzielen, wurde das Entfernen des überschüssigen Phenylarsenchlorürs aus der nach mehrtägigem Stehen vom abgeschiedenen Quecksilberchlorid und Quecksilberphenylchlorid abgegossenen Flüssigkeit im Vakuum vorgenommen. Der Hauptanteil destillierte bei 40 mm Druck zwischen 148—150° C. über, fortwährend getrübt durch mit sublimierendes Quecksilberphenylchlorid. Dann stieg das Thermometer schnell bis auf 200° C. Nun wurde die Destillation abgebrochen und das zurückgewonnene Phenylarsenchlorür mit einer neuen Menge auf 230,0 ergänzt.

In der vorhin beschriebenen Weise wurde durch Zufügen von 50,0 Quecksilberdiphenyl von neuem Diphenylarsenchlorür herzustellen versucht. Nachdem im Vakuum auch aus dieser Portion beim Erhitzen bis auf 200° C. der grösste Teil des Monophenylarsenchlorürs entfernt war, wurden beide hochsiedenden Anteile vereinigt und

nun der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unterworfen, da hierbei die immerfort mit sublimierenden Quecksilberverbindungen, besonders das Quecksilberphenylchlorid, zerstört werden. Zunächst ging das Thermometer bis auf 280° C., dann stieg es langsam aber stetig bis 300° C. Sobald aber dieser Punkt erreicht war, ging es rapide über 360° C. hinaus, so dass das Thermometer entfernt werden musste. Reines Diphenylarsenchlorür vom Siedepunkt 333° C. konnte auch nicht in geringster Menge daraus gewonnen werden. Um nun Aufklärung zu schaffen, was für eine Verbindung wohl entstanden sein könnte, wandte ich mich wieder der Vakuumdestillation zu und erzielte so unter 40 mm Druck eine grössere Menge eines farblosen chlorhaltigen zwischen 240—250° C. siedenden Produktes.

Zunächst glaubte ich es mit einer neuen chlorhaltigen Phenylarsenverbindung zu thun zu haben und führte, um mich hierüber zu orientieren eine Chlorbestimmung aus, die 8,59% Chlor für die erhaltene Flüssigkeit ergab, ein Prozentsatz, der sehr gut für eine Verbindung

C_6H_5AsCl

$(C_6H_5)_2As$ mit 8,53% Chlor stimmen würde. Durch Ausführung der Kohlenwasserstoffbestimmung wurde ich jedoch eines anderen belehrt.

0,1800 Substanz gaben CO_2 : 0,3915 H_2O : 0,0638,

dieses entspricht:	berechnet für $(C_6H_5)_3AsCl$
C = 59,77%	C = 51,86%
H = 3,93 „	H = 3,60 „

Es blieb jetzt nur die Vermutung, dass ein Gemisch von Triphenylarsin und Diphenylarsenchlorür vorlag und

zwar berechnet sich aus dem Gehalt von Kohlenstoff und Chlor eine Mischung von 33 1/3 % Triphenylarsin und 66 2/3 % Diphenylarsenchlorür.

Gehalt an C: 70,59 % im Triphenylarsin,

C: 54,43 % im Diphenylarsenchlorür.

$$70{,}59 \cdot \frac{1}{3} = 23{,}53 \qquad 54{,}43 \cdot \frac{2}{3} = 36{,}28$$

berechnet: gefunden:

23,53
36,28

C = 59,81 % C = 59,77 %.

Gehalt an Cl im Diphenylarsenchlorür 13,38.

$$13{,}38 \cdot \frac{2}{3} = 8{,}92\ \%\ \text{Cl}$$ gefunden 8,59 %.

Ein derartiges Gemisch scheint also einen konstanten Siedepunkt zu haben. Ähnliche Beobachtungen sind von Craffts für Gemische von Arsentrichlorid oder Arsentribromid und Arsenigsäureestern gemacht.

So siedeten:

34,3 % $As(OC_2H_5)_3$ Sdp. 165° C.
65,7 % $AsBr_3$ Sdp. 220° C. } bei 183—186° C.

Wie das Auftreten einer grösseren Menge dieses Mischungsproduktes zu erklären ist, lässt sich schwer entscheiden. Vielleicht dürfte ein einstündiges Erhitzen nach dem Eintragen des Quecksilberdiphenyl dieses ungünstige Resultat herbeigeführt haben. Die Arbeit von Weber, in der sich für die Dauer des Erhitzens die Angabe „kurze Zeit" findet, besagt hierüber nichts. Ein eigentümliches Verhalten chlorhaltiger organischer Arsenverbindungen ist von Predari beobachtet. Wenn er das

Paratolylphenylarsenchlorür von vornherein im Vakuum destillierte, so erhielt er ein um 50° C. höher siedendes Produkt, als wenn er den niedriger siedenden Anteil zunächst im lufterfüllten Raum abzog und erst dann zur Vakuumdestillation schritt. Möglich also, dass das Fraktionieren im luftverdünnten Raum hier die Schuld trägt. Vor allen Dingen war es nun aber notwendig, wollte ich nicht das ganze Material verlieren, einen Weg zu finden, auf dem das Diphenylarsenchlorür abgeschieden werden konnte. Dies gelang auf folgende Weise. Von La Coste wurde seinerzeit Triphenylarsinquecksilberchlorid durch Zufügen einer spirituösen Quecksilberchloridlösung zu Triphenylarsin erhalten, eine Verbindung, welche nach La Coste in Äther unlöslich ist. Hierauf baute ich meine Reindarstellungsmethode.

In eine gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid in Äther wurde das Destillationsprodukt eingetragen, worauf sich nach einer Weile die Quecksilberverbindung als weisses Krystallpulver in reichlicher Menge abschied. Von dem Niederschlage wurde nach längerem Stehen abfiltriert und nach Verjagen des Äthers auf dem Wasserbade durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser überschüssiges Quecksilberchlorid entfernt. Dann wurde wieder mit Äther verdünnt, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich nach Abziehen des Äthers destilliert.

In der That gelang es nun eine grössere Menge Flüssigkeit vom Siedepunkt 333° C. zu erhalten. Indess ging zu Anfang der Destillation wenig, gegen Ende unter Steigen des Thermometers mehr eines farblosen in der Vorlage krystallinisch erstarrenden Körpers mit

über, der als Triphenylarsenquecksilberchlorid erkannt wurde. Dieses vollkommen zu beseitigen, wurde die Eigenschaft dieser Doppelverbindung mit ätzenden Alkalien in Quecksilber und Triphenylarsenoxyd zu zerfallen benutzt. Das erhaltene Öl wurde deshalb mit einer grösseren Menge Natronlauge mehrfach ausgekocht, wobei das Quecksilber als graue Masse abgeschieden wurde.

Dieses Verfahren hat zugleich den Vorteil, dass das vorhandene Monophenylarsenchlorür in das Oxyd übergeführt und ebenso wie das Triphenylarsenoxyd gelöst wird. Die Behandlung mit Natronlauge ergab nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser ein dickes Öl, welches beim Erkalten krystallinisch wurde und aus Diphenylarsenoxyd bestand; eine Thatsache, die sich nicht mit den Angaben La Coste's, wonach Diphenylarsenchlorür beim Kochen mit Laugen nicht verändert werden soll, deckt.

Das Diphenylarsenoxyd wurde dann, um das Chlorür zu regenerieren mehrere Stunden unter Umschütteln am Rückflusskühler mit alkoholischer Salzsäure gekocht, dann der Alkohol durch Destillation entfernt, das zurückbleibende Öl mit Äther aufgenommen mit Chlorcalcium entwässert, der Äther abgezogen und der Rückstand destilliert. Das jetzt übergehende Produkt siedete bis auf einen geringen Rückstand konstant bei 333 ° C. und wurde zur Herstellung des Esters verwandt.

Gelegentlich einer Durchsicht der Arbeiten La Costes über organische Arsenverbindungen fand ich auch eine Angabe, wonach sich beim Erhitzen von Triphenylarsendichlorid [1] neben Chlorbenzol Diphenylarsenchlorür bildet.

[1]) Annalen 201, 243.

Da La Coste nur mit kleinen Mengen von Substanz gearbeitet hatte, so prüfte ich diese Art der Darstellung von Diphenylarsenchlorür mit einer grösseren Menge Material quantitativ. Es zeigte sich hierbei, dass diese Spaltung in quantitativer Beziehung nicht gerade günstig verläuft. Bei halbstündigem Erhitzen auf 280° C. konnten aus dem beim Chlorieren von 150,0 rohem Triphenylarsin erhaltenen Dichlorid nur 11,0 unreines zwischen 295 bis 340° C. siedendes Diphenylarsenchlorür neben 36,0 Chlorbenzol und 36,0 grösstenteils aus Monophenylarsenchlorür bestehender Flüssigkeit erhalten werden. Der Rest verteilt sich auf verharzte Produkte und gebildetes Triphenylarsin.

Zur praktischen Ausnutzung eignet sich diese Bildungsweise also nicht.

Diphenylarsenigsäurephenolester

$(C_6H_5)_2AsOC_6H_5$

wurde durch Umsetzung des in vorbeschriebener Weise dargestellten Diphenylarsenchlorürs in berechneter Menge mit dem unter Anwendung von Xylol als Verdünnungsmittel in gleicher Weise wie bei der Darstellung der entsprechenden Arsenig- und Phenylarsenigsäureester gewonnenen Natriumphenolats erhalten. Die Ausbeute war ziemlich quantitativ. Im Vakuum fraktioniert, stellte der Ester eine unter 15 mm Druck bei 230—31° C. siedende Flüssigkeit dar, welche fast farblos, durch die Temperatur einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Das spec. Gewicht der Verbindung wurde bei 11° C. zu 1,3113 gefunden.

Wasser wirkt weniger leicht zersetzend auf den Diphenylarsenigsäurephenolester wie auf die Arsenig- und Phenylarsenigsäurephenolester, doch konnte durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 100° C. eine völlige Spaltung in Phenol und bei 92° C. schmelzendes Diphenylarsenoxyd erreicht werden. Eine Aufnahme von Sauerstoff, wie dies so leicht bei dem Phenolester der diphenylphosphinigen Säure unter Bildung des entsprechenden Esters der Phosphinsäure stattfindet, konnte hier nicht konstatiert werden; ebensowenig fand eine Addition von Schwefel und Jodmethyl statt, dagegen konnten mit Chlor und Brom mehr oder weniger gut charakterisierte Additionsprodukte erhalten werden.

Die Analysenresultate ergaben folgendes:

0,2076 Substanz gab CO_2: 0,5091 H_2O: 0,0944,

0,2110 Substanz gab $Mg_2As_2O_7$: 0,1018

für $(C_6H_5)_2AsOC_6H_5$

berechnet:	gefunden:
C = 67,08 %	C = 66,88 %
H = 4,65 „	H = 5,05 „
As = 23,29 „	As = 23,33 „
O = 4,97 „	

Diphenyloxyphenylarsendichlorid

$$(C_6H_5)_2 \diagdown \atop C_6H_5O \diagup AsCl_2$$

wurde gewonnen, indem zu einer Lösung des Diphenylarsenigsäurephenolesters in Petroleumäther Chlorgas geleitet wurde. Das Chloradditionsprodukt schied sich

hierbei direkt in feinen verfilzten Nadeln ab, die mit Petroleumäther ausgewaschen und dann im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

An die Luft gebracht wurde diese Verbindung unter Exhalation von Salzsäuregas zersetzt. Wasser führte sie in Phenol, Salzsäure und Diphenylarsinsäure über.

$$(C_6H_5)_2C_6H_5OAsCl_2 + 2H_2O - 2HCl + C_6H_5OH + (C_6H_5)_2AsO(OH).$$

Der Schmelzpunkt wurde zu 121—122° C. ermittelt.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes lieferte folgendes Ergebnis:

0,1603 Substanz gaben 0,1212 AgCl,

berechnet:	gefunden:
Cl = 18,07 %	Cl = 18,70 %.

Diphenyloxyphenylarsendibromid

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_6H_5O\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup AsBr_2$$

bildet sich in gleicher Weise wie das Chlorprodukt beim Zutropfen einer Lösung von Brom in Petroläther zur petrolätherischen Lösung des Esters, solange noch Entfärbung des zugebrachten Broms erfolgt. Das Additionsprodukt bildet gelbrote Krystalle, welche durch Abwaschen mit Petroläther und Trocknen im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd gereinigt werden, an der Luft energisch Bromwasserstoff abgeben und beim Behandeln mit Wasser in analoger Weise wie die Chlorverbindung zerlegt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 100° C. herum, doch konnte derselbe ebenso wie die Brombe-

stimmung wegen der grossen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit nicht mit genügender Genauigkeit festgestellt werden.

Aus den vorstehenden Untersuchungen geht hervor, dass die Fähigkeit des Arsens, fünfwertig aufzutreten, aufgehoben wird, sobald sämtliche drei Radikale mit Hülfe von Sauerstoff an dasselbe gebunden werden und dass sie mit der Zunahme direkt gebundener Radikale wächst; ebenso, dass die Tendenz zur Fünfwertigkeit gefördert wird, wenn die durch Sauerstoff gebundenen Radikale aliphatisch statt aromatisch sind. Die im nachfolgenden aufgeführten Phenylarsensäureester habe ich untersucht, um nachzuweisen, dass mit der Fünfwertigkeit auch für diese Reihe von Stoffen das höchste Mass der Sättigung erreicht ist und bei der Behandlung mit Stoffen, welche sich leicht dreiwertigen organischen Arsenverbindungen anlagern, hier nur Zersetzungsprodukte erzielt werden können.

Phenylarsensäureester.

Für die Herstellung dieser Verbindungen waren theoretisch zwei Wege gangbar, einmal die Umsetzung von monophenylarsensaurem Silber mit Jodalkylen, andererseits die Behandlung von Natriumalkoholaten mit Phenylarsenoxychlorid. Praktisch erwies sich die erste Methode am brauchbarsten, da das Oxychlorid sich ausserordentlich schnell an der Luft zersetzt und so für die Reaktion unbrauchbar wird.

Das Monophenylarsenoxychlorid ist bereits von

Michaelis und La Coste[1] näher beschrieben worden, dagegen sind Darstellungen und Eigenschaften des monophenylarsensauren Silbers bis dahin nicht näher angegeben.

Monophenylarsensaures Silber

$$C_6H_5AsO\begin{matrix}/OAg\\\backslash OAg\end{matrix}$$

erhält man beim Zersetzen einer wässerigen Lösung von Silbernitrat zu einer durch genaues Neutralisieren mit Ammoniak erhaltenen Lösung von monophenylarsensaurem Ammonium in Wasser. Das Silbersalz fällt dann je nach der Konzentration und Temperatur der Lösungen in gut ausgebildeten perlmutterglänzenden Täfelchen oder als weisses mikrokrystallinisches Pulver aus.

In Wasser und 90% Alkohol ist dies Silbersalz in geringer Menge löslich und wird durch Einwirkung des Lichtes schnell geschwärzt. —

Die Bildungsmöglichkeiten für die nachstehend beschriebenen Ester lassen sich durch folgende allgemeine Gleichungen wiedergeben.

$C_6H_5AsO(OAg)_2 + 2RJ = 2AgJ + C_6H_5AsO(OR)_2$

$C_6H_5AsOCl_2 + 2NaOR = 2NaCl + C_6H_5AsO(OR)_2$.

Phenylarsensäuredimethylester.

$C_6H_5AsO(OCH_3)_2$.

Der erste zu seiner Darstellung angestellte Versuch wurde in der Weise zur Ausführung gebracht, dass 20,0

[1]) Annalen 201, 202.

des vorbeschriebenen Silbersalzes mit einem Überschuss von Jodmethyl (50,0) im Einschmelzrohr zwei Stunden auf 100° C. erhitzt wurden. Die Umsetzung der beiden Verbindungen war teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung vor sich gegangen und so war ein vollständiger Umtausch beim Erhitzen auf 100° C. zu erwarten. In der That war auch das gesamte Silbersalz in gelbes Jodsilber übergeführt, merkwürdiger Weise aber war der durch Verdünnen mit absolutem Äther möglichst vollständig abgetrennte flüssige Teil des Rohrinhaltes durch abgeschiedenes Jod tief braunrot gefärbt. Diese Jodabscheidung, für die mir zunächst die Erklärung fehlte, wurde, um mir nicht beim Destillieren hinderlich zu sein, durch Schütteln mit metallischem Quecksilber beseitigt und die vom Äther befreite, farblose Flüssigkeit destilliert. Dieselbe siedete unter 30 mm Druck bei 122—23° C. lieferte aber beim Behandeln mit Wasser keine Phenylarsinsäure, sondern eine ölige, allmählig fest werdende amorphe Masse, die die Eigenschaften des Phenylarsenoxyds zeigte. Ich musste deswegen annehmen, da auch der Siedepunkt auf 15 mm reduciert fast der gleiche wie der des Methylesters der phenylarsenigen Säure ist, dass hier durch einen Reduktionsprozess die Bildung dieses Esters hervorgerufen sei.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_6H_5AsO(OAg)_2 + 4CH_3J = C_6H_5As(OCH_3)_2 + 2AgJ + J_2.$$

Es war nun also notwendig ein Verfahren zu finden, wodurch die Bildung des Arsenigsäureester ausgeschlossen wurde. Dies gelang auch und zwar dadurch, dass das Jodmethyl nicht im Überschuss sondern in genau berechneter Menge mit dem phenylarsensauren Silber zusammen gebracht und die Reaktion ausserdem durch Verdünnen des Jodmethyls mit der doppelten Menge Äther gemässigt wurde. Statt im Einschmelzrohr wurde nur längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. So wurde die Abscheidung von Jod völlig ausgeschlossen und dennoch eine völlige Umsetzung der beiden Verbindungen erreicht.

Der entstandene Ester wurde nach dem Abziehen des Äthers als farblose unangenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,3946 bei 23° C. bei 185—90° C. unter 90—100 mm Druck erhalten. Wasser zerlegt den Phenylarsensäuredimethylester ausserordentlich leicht in Phenylarsinsäure und Methylalkohol, so dass beim Arbeiten damit aufs peinlichste Feuchtigkeit ausgeschlossen werden muss.

Das Analysenresultat ergab folgendes:

0,2208 Substanz lieferten CO_2:0,3377 H_2O:0,0988,

für $C_6H_5AsO(OCH_3)_2$

berechnet:	gefunden:
C = 41,79 %	C = 41,70 %
H = 4,78 „	H = 4,97 „

Die Gewinnung des Esters aus dem Phenylarsenoxychlorid gestaltete sich, wie schon erwähnt, sehr ungünstig. Beim Einleiten von Chlorgas in das Phenylarsenoxyd macht sich der Übelstand bemerkbar, dass der

gepulverte Körper, in dem das Chlorgas unter Erwärmen aufgenommen wird, an der Oberfläche schmilzt und eine Decke von Oxychlorid bildet, durch welche das Chlorgas nur schwierig hindurch dringt. Sucht man dies durch häufiges Umrühren mit einem Glasstabe zu verhindern, so geht durch die Luftfeuchtigkeit der grössere Teil des Oxychlorides bereits in die Arsinsäure über, die für die Umsetzung unbrauchbar ist. Das Chlorieren einer Lösung des Oxydes in Benzol erwies sich beim Umsetzen mit Natriummethylat ebenfalls als unbrauchbar. Es konnte so auch nicht die geringste Menge des Esters erhalten werden.

Phenylarsensäurediäthylester

$C_6H_5AsO(OC_2H_5)_2$

wurde in der gleichen Weise, wie sie mit Erfolg für die Herstellung des Methylesters benutzt war, gewonnen. Berechnete Mengen von phenylarsensaurem Silber und Jodäthyl wurden unter Zusatz der doppelten Mengen wasserfreien Benzols im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Mit mehr Benzol verdünnt wurde nach dem Absitzen des Jodsilbers die klare Lösung des Esters abgegossen, das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert und im Vakuum unter 15 mm Druck der Phenylarsensäurediäthylester als farblose Flüssigkeit bei 168—70° C. erhalten. Das spec. Gewicht betrug 1,318 bei 15° C. Wasser verwandelte das Produkt augenblicklich in Phenylarsinsäure und Äthylalkohol. Beim Zuleiten von Chlorgas wurde eine energische Reaktion bemerkbar.

Durch die Erwärmung wurde ein Teil flüchtig und verdichtete sich im oberen kälteren Teil des Reagensrohrs wieder zu kleinen Tröpfchen; das übrige ging in eine zähe gelbe Masse, die stark an der Luft rauchte, über. Wasser zersetzte den Reagensrohrinhalt unter reichlicher Wärmeentwickelung und Abscheidung von Phenylarsinsäure in wohlausgebildeten Nadeln. Die wässerige Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert und ergab so ein Destillat, welches chlorhaltig war und Fehlings Lösung wie ammoniakalische Silberlösung reduzierte. Hieraus halte ich eine Zersetzung nach folgender Gleichung für wahrscheinlich:

$$C_6H_5AsO(OC_2H_5)_2 + 8\,Cl_2 = C_6H_5AsOCl_2 + 2\,CCl_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + 8\,HCl.$$

Die Analyse des Esters gab folgende Zahlen:

0,1591 Substanz gaben CO_2: 0,2718 H_2O: 0,0869,

0,2274 Substanz gaben $Mg_2As_2O_7$: 0,1341,

für $C_6H_5AsO(OC_2H_5)_2$

berechnet:	gefunden:
C = 46,51 %	C = 46,59 %
H = 5,81 „	H = 6,06 „
As = 29,07 „	As = 28,53 „
O = 18,60 „	

IV.

Einwirkung von Monophenylarsenchlorür auf Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine.

Phenylarsenimid.?

$C_6H_5As=NH.$

Leitet man in eine Lösung des Monophenylarsenchlorür in wasserfreiem Benzol unter peinlichster Vermeidung von Feuchtigkeit absolut trocknes Ammoniakgas unter beständigem Umschütteln, so macht sich lebhafte Absorption des Gases bemerkbar und es erfolgt unter so starker Erwärmung, dass das Benzol schliesslich ins Sieden gerät, die Abscheidung von Chlorammonium. Die Benzollösung wurde deshalb bei den mehrfach ausgeführten Versuchen gekühlt und die Zufuhr von Ammoniak sistiert, sobald während eines Zeitraums von mehreren Minuten keine Erwärmung des Reaktionsgefässes mehr bemerkbar wurde.

Dann liess ich das entstandene Chlorammonium absitzen, füllte die überstehende Benzollösung in ein trocknes Gefäss ab, zog den Rückstand noch mehrfach mit Benzol aus und befreite die vereinigten Auszüge durch Destillation aus dem Wasserbade unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Es hinterblieb dann ein gelbes dickflüssiges Öl, welches im Verlauf

einiger Tage sich zum Teil in Krystalle umwandelte, die indess schlecht zu isolieren waren. Fügte man jedoch diesem Öl nach Entfernen des Benzols absoluten Äther zu oder versetzte man die konzentrierte Benzollösung mit diesem, so erhielt man eine schöne weisse Krystallmasse. Auch aus konzentrierten Benzollösungen wurde durch längeres Stehen die Abscheidung eines gut krystallisierten Körpers bewirkt.

Das entstandene Produkt war chlorfrei und zeichnete sich dadurch aus, dass es an der Luft beständig Ammoniak exhalierte. Der Schmelzpunkt wurde zu 270° C. ermittelt, während der Körper schon bei 265° C. zu sintern beginnt. In Benzol und Xylol war es leicht, in Äther und absolutem Alkohol schwer löslich. Aus letzterem schied er sich einmal beim Konzentrieren der Lösung in schönen Blättchen ab.

Die Frage nach der Konstitution des vorbeschriebenen Produktes wurde in folgender Weise gelöst. Zunächst konnte ich durch Wägung des angewandten Phenylarsenchlorür konstatieren, dass für ein Molekül dieses Körpers zwei Moleküle reinen Chlorammoniums abgeschieden werden, ferner ergab die Zersetzung des fraglichen Stoffes durch Erhitzen mit Wasser, dass neben Phenylarsenoxyd reichliche Mengen von Ammoniak entstehen, schliesslich ergab die Kohlenwasserstoff- und Arsenbestimmung Resultate, die gut auf die Formel des Phenylarsenimids stimmen.

Es lassen sich also für die Bildung und die Zersetzung mit Wasser folgende Gleichungen aufstellen:

$$C_6H_5AsCl_2 + 3NH_3 - C_6H_5As = NH + 2NH_4Cl,$$
$$C_6H_5As = NH + H_2O = C_6H_5AsO + NH_3.$$

Die Analyse des Phenylarsenimids lieferte wie bereits erwähnt brauchbare Kohlenwasserstoff- und Arsenbestimmungen, liess aber in Hinsicht der Konstatierung des Stickstoffgehaltes im Stich, obwohl nicht allein die Methode des Erhitzens im Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd zur Fesstellung dieses Elements angewandt war, sondern auch Kontrollanalysen nach der Kjeldahlschen Methode zur Ausführung gelangten. Die Differenzen dieser Bestimmungen, welche zwischen 0,7—2,2 % von der Theorie betragen, erklären sich aus der ausserordentlichen Unbeständigkeit des Phenylarsenimids gegenüber der Feuchtigkeit. Auch wenn noch so vorsichtig gearbeitet wurde, war immer schon ein Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak ausgetreten mithin ein Teil als Phenylarsenoxyd unter der abgewogenen Menge des zur Analyse bestimmten Produktes vorhanden. Das nur um eine Einheit differierende Molekulargewicht des Phenylarsenimids gegenüber dem Phenylarsenoxyd erklärt, dass es trotzdem möglich war, stimmende Analysen der ausser dem Stickstoff in der Verbindung vorhandenen Elemente zu erhalten.

Das Analysenergebnis war folgendes:

Substanz: 0,0978 gab: CO_2: 0,1525, H_2O: 0,0317.

0,2024 Substanz gaben $Mg_2As_2O_7$ 0,1872,

0,2893 Substanz gaben N 17,3 ccm b. 14° C. 745 mm

1 mm = 0,001153 = 6,89 %

0,1113 Substanz gab N 6,8 ccm b. 16° C. 752 mm

1 ccm = 0,011535 = 7,05 % nach Kjeldahl.

Substanz 0,2959 = 15,1 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 7,11 %
„ 0,2072 = 11,4 ccm „ „ = 7,69 „
„ 0,2128 = 10,7 ccm „ „ = 7,07 „
C = 43,11 % C = 42,97 %
H = 3,58 „ H = 3,63 „
N = 8,38 „ N = 6,86 . 7,05 . 7,11 . 7,69 . 7,07 %
As = 44,91 „ As = 44,75.

Einwirkung von Phenylarsenchlorür auf aliphatische Amine

geht mit ähnlicher Energie von statten, wie dies bei der Einwirkung auf Ammoniak bemerkt wurde. Bei den primären und sekundären Aminen, von denen das Iso- und Diisobutylamin untersucht wurden, findet eine Abscheidung von salzsaurem Salz statt und es entsteht, wie aus der Menge des abgeschiedenen Salzes hervorgeht, eine Verbindung, in der nur das eine Chloratom des Phenylarsenchlorürs durch den einwertigen Rest des Amins ersetzt ist.

$$C_6H_5AsCl_2 + 2\,C_4H_9NH_2 = C_6H_6As\begin{matrix}\diagup NH\,C_4H_9\\ \diagdown Cl\end{matrix} + C_4H_9NH_2\,HCl.$$

$$C_6H_5AsCl_2 + 2\,(C_4H_9)_2NH = C_6H_5As\begin{matrix}\diagup N\,(C_4H_9)_2\\ \diagdown Cl\end{matrix} + NH\,(C_4H_9)_2\,HCl.$$

Tertiäre Amine, von denen das Triäthylamin zur Untersuchung herangezogen wurde, liefern wie es scheint Additionsprodukte.

$$(C_2H_5)_3N + C_6H_5AsCl_2 = C_6H_5As\begin{matrix}=Cl_2\\ \diagdown N\,(C_2H_5)_3.\end{matrix}$$

Zu meinem Bedauern gelang es mir nicht, auch nur einen der entstehenden Körper so zu isolieren, dass er analysiert werden konnte. Trotz mehrfacher Versuche, welche unter dem denkbar peinlichsten Ausschluss von Feuchtigkeit stattfanden, konnte nur immer von neuem konstatiert werden, dass die Beständigkeit dieser Verbindungen hinter der des Phenylarsenimids erheblich zurück bleibt und schon die leichteste Berührung mit der atmosphärischen Luft genügt, um unter Bildung von Hydrochlorat des entsprechenden Amins Phenylarsenoxyd entstehen zu lassen.

$$C_6H_5As\begin{matrix}\diagup NH\,C_4H_9\\ \diagdown Cl\end{matrix} + H_2O = C_4H_9NH_2HCl + C_6H_5AsO,$$

$$C_6H_5As\begin{matrix}\diagup N(C_2H_5)_3\\ \diagdown Cl_2\end{matrix} + H_2O = (C_2H_5)_3NHCl + HCl + C_6H_5AsO.$$

Wegen dieser ungünstigen Eigenschaft musste von der weiteren Untersuchung dieser Substanzen Abstand genommen werden.

Von den primären aromatischen Aminen beanspruchte das Anilin ein ganz besonderes Interesse, weil es Michaelis und Schröter[1] gelungen ist, in der Phosphorreihe durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin einen sehr interessanten Körper, das Phosphazobenzolchlorid, zu erhalten.

[1]) Berichte 27, 490.

Meine Bestrebungen waren zunächst darauf gerichtet, denselben Stoff auch in der Arsenreihe zu erhalten.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf salzsaures Anilin.

Da die Reaktionsprodukte, welche bei der Einwirkung von Arsentrichlorid und Arsentribromid auf Anilin entstehen, bereits von Anschütz und Weyer[1] untersucht sind, so wandte ich mich direkt der Untersuchung des beim Behandeln von salzsaurem Anilin mit Arsentrichlorid entstehenden Produktes zu.

In einen Rundkolben, der mit Rückflusskühler verbunden und durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt war, wurden 10,0 frisch bereiteten auf dem Sandbade staubtrocken gemachten Anilinchlorhydrats gebracht und nach Zugabe von der fünffachen Menge frisch destillierten Arsentrichlorides mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Da so keinerlei Einwirkung bemerkbar, wurde das Erhitzen statt im Wasserbade im Ölbade unter allmähliger Steigerung der Temperatur bis auf 150—160° C. fortgesetzt. Doch auch so konnte kein Austritt von Salzsäure selbst nicht nach zwölfstündigem Erhitzen konstatiert werden. Trotzdem untersuchte ich den Kolbeninhalt. Indess gelang es, nachdem das Arsentrichlorid durch Destillation im Vakuum nach Möglichkeit entfernt war, nur eine Krystallmasse zu

[1]) Annalen 261, 279—297.

erhalten, die nach dem Anziehen mit Äther sich als salzsaures Anilin erwies. Ein neues Produkt war in den Äther nicht übergegangen. Ebenso blieb ein Erhitzen der erwähnten Substanzen im Druckrohr auf 200—250° C. ohne Erfolg.

Einwirkung von Phenylarsenchlorür auf Anilin

lässt ebensowenig wie bei den aliphatischen Aminen beständige Produkte erzielen.

Die beiden Komponenten wurden im Verhältnis von einem Molekül Phenylarsenchlorür zu zwei, drei, vier Molekülen Anilin zusammengebracht, teils mit wasserfreiem Benzol verdünnt, teils direkt nnter Erhitzen im Wasser- oder Ölbade bis zweihundert Grad. In allen Fällen wurde dasselbe Resultat erhalten. Beim sorgfältigen Extrahieren und Auswaschen mit absolutem Benzol blieb stets für ein Molekül Phenylarsenchlorür ein Molekül Anilinchlorhydrat zurück, so dass die Reaktion folgendermassen verlaufen würde:

$$C_6H_5AsCl_2 + NH_2C_6H_5 = C_6H_5As\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2HCl.$$

Wurden die durch Benzol bewirkten Auszüge unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit in absolut trocknen Fraktionskolben umgefüllt und im luftverdünntem Raum das Benzol entfernt, so machte sich nach genügender Konzentration der Flüssigkeit und nach Aufhebung des Vakuums eine Abscheidung von

Krystallen bemerkbar, welche sich beim Erwärmen im Wasserbade wieder auflösten. Suchte man aber diese Krystalle aus dem Kolben heraus zu bringen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd zu trocknen, so erhielt man stets neben Phenylarsenoxyd salzsaures Anilin, das durch Behandeln mit Benzol von ersterem getrennt werden konnte. Mithin muss auch hier durch Feuchtigkeit eine Zersetzung im Sinne folgender Gleichung stattfinden:

$$C_6H_5As\begin{matrix}/NHC_6H_5\\\backslash Cl\end{matrix} + H_2O = C_6H_5AsO + C_6H_5NH_2HCl.$$

Einwirkung von Phenylarsenchlorür auf salzsaures Anilin ergab kein Resultat. — Ebensowenig konnte durch Behandeln von Methylanilin mit Phenylarsenchlorür ein stabiler Körper erhalten werden. Die Trennungen sind hier dadurch erschwert, dass das Chlorhydrat des Methylanilins sowohl in absolutem Äther wie in Benzol gut löslich ist.

Dimethylanilin und Phenylarsenchlorür reagierten bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr auf einander; längeres Erhitzen im Wasser- oder Ölbade färbt nur das Reaktionsprodukt, ohne indes einen neuen Körper entstehen zu lassen. Bei der Verwendung von Aluminiumchlorid, wodurch der Phenylarsenrest in den Benzolkern des Anilins theoretisch hätte eingeführt werden können, entstand eine braune schmierige Masse, aus der weder durch Wasser, Alkohol, Äther oder Benzol einheitliche Substanzen isoliert werden konnten.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1893 bis Sommersemester 1895 im Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für die liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.